

Juliano Assis Baron Engerhoff

**OBTENÇÃO VIA HDDR DE PÓS NANOCRISTALINOS
ANISOTRÓPICOS À BASE DE Nd-Fe-B**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS**

Juliano Assis Baron Engerhoff

**OBTENÇÃO VIA HDDR DE PÓS NANOCRISTALINOS
ANISOTRÓPICOS À BASE DE Nd-Fe-B**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Paulo A. P. Wendhausen, Dr. Ing.

Co-orientador: Dr. Leonardo U. Lopes

Florianópolis

2015

Catalogação na fonte elaborada pela biblioteca da
Universidade Federal de Santa Catarina

A ficha catalográfica é confeccionada pela Biblioteca
Central.

Tamanho: 7cm x 12 cm

Fonte: Times New Roman 9,5

Maiores informações em:

<http://www.bu.ufsc.br/design/Catalogacao.html>

Juliano Assis Baron Engerhoff

**OBTENÇÃO VIA HDDR DE PÓS NANOCRISTALINOS
ANISOTRÓPICOS À BASE DE Nd-Fe-B**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 11 de dezembro de 2015.

Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira
Coordenador, PGMAT - UFSC

Prof., Dr. Paulo Antônio Pereira Wendhausen
Orientador/Presidente, Depto. Eng. Mecânica - UFSC

Dr. Leonardo Ulian Lopes
Co-Orientador, Depto. Eng. Mecânica - UFSC

Banca Examinadora:

Prof., Dr. Hidetoshi Takiishi
Membro Externo - IPEN/SP

Prof., Dr. Orestes Estevam Alarcon
Membro, Depto. Eng. Mecânica - UFSC

Prof., Dr. João Cardoso de Lima
Membro, Depto. De Física - UFSC

À minha querida mãe.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Paulo Wendhausen, pela oportunidade que proporcionou de estar inserido no Grupo MAGMA, fazendo parte de novos estudos e discussões sobre esta área de pesquisa que venho gostando cada vez mais.

Ao meu co-orientador, Dr. Leonardo Ulian, pela amizade e discussões sobre a área de pesquisa que estamos vivenciando dia após dia.

Ao prof. Hidetoshi Takiishi, por me receber em seu laboratório, compartilhando ideias que hoje culminaram na presente dissertação.

A todos os graduandos e pós-graduandos do grupo MAGMA, meus amigos, pela colaboração, conversas e trabalhos que compartilhamos.

À UFSC, que por meio do PGMAT, ofereceu-me a oportunidade de ingressar no curso de pós-graduação em engenharia de materiais.

À CAPES, pelo fornecimento de bolsa.

À Fundação CERTI, pela oportunidade de estágio.

À WEG S.A, pelo fornecimento de matérias-primas para realização do presente trabalho.

À minha família, que com todo o seu amor, faz o possível para que eu nunca desista de meus sonhos.

“Bem sei que é assustador sair de si mesmo, mas
tudo que é novo assusta.”

(Clarice Lispector, 1977)

RESUMO

O mercado de ímãs permanentes para aplicações de alto desempenho é hoje dominado pelos ímãs à base de terras raras (TR), como os ímãs de Nd-Fe-B. Neste contexto, uma das técnicas mais promissoras atualmente para obtenção de pós para ímãs compósitos é o processo d-HDDR (hidrogenação-desproporção-dessorção-recombinação, d = dinâmico), tratamento este realizado a alta temperatura sob atmosfera de hidrogênio a fim de promover o endurecimento magnético pelo refinamento da microestrutura, além de induzir textura magnética que, por consequência, maximiza o valor de produto de energia máximo. O presente trabalho tem como foco o estudo do processo d-HDDR aplicado a uma liga à base de Nd-Fe-B da classe comercial N42 para obtenção de pós nanocristalinos próprios para preparação de ímãs anisotrópicos. Sendo assim, elaborou-se um ciclo próprio de d-HDDR de referência e, a partir do mesmo, determinou-se as influências das seguintes variáveis: tempo de patamar para desproporção; tempo de patamar para recombinação final e temperatura de patamar para desproporção e recombinação. A caracterização magnética das amostras se deu por meio de um histeresígrafo. Já a microestrutura foi caracterizada via difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo. Os resultados mostraram que o processo d-HDDR estudado foi efetivo para obtenção de pós nanocristalinos com tamanho de grão de aproximadamente 300 nm e com grau de alinhamento de 80%. Para os intervalos de tempo de patamar de desproporção analisados, não há mudanças significativas dos valores de propriedades magnéticas quando comparados aos valores de referência, mantendo-se em $B_r \approx 1,07$ T, $H_{cj} \approx 700$ kA/m e $(BH)_{max} \approx 75$ kJ/m³. Já para diferentes intervalos de tempo de patamar para recombinação final, ocorrem mudanças significativas dos valores de propriedades magnéticas, havendo um patamar de valores máximos em intervalos próximos ao de referência, onde $B_r \approx 1,1$ T, $H_{cj} \approx 700$ kA/m e $(BH)_{max} \approx 85$ kJ/m³. Considerando as diferentes temperaturas de patamar para desproporção e recombinação avaliadas, os máximos valores de propriedades magnéticas atingidos foram: $B_r \approx 1,05$ T, $H_{cj} \approx 700$ kA/m e $(BH)_{max} \approx 80$ kJ/m³.

Palavras-chave: Nd-Fe-B. d-HDDR. Ímãs Nanocristalinos.

ABSTRACT

Rare earth-based magnets, e.g. Nd-Fe-B, now dominate the market of permanent magnets used for high performance applications. In this regard, one of the most promising techniques is currently the so called d-HDDR process (hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination, d = dynamic), which includes a set of high temperature treatments under hydrogen atmosphere, in order to ensure magnetic hardening by microstructural refinement and induce magnetic texture, whose consequently maximize maximum energy product value. This work focuses on the study of d-HDDR process applied to Nd-Fe-B-based alloy of N42 commercial class in order to obtain nanocrystalline powders, proper for anisotropic magnets fabrication. Therefore, it was prepared a proprietary d-HDDR cycle in which the following variables were studied: holding time for disproportionation; holding time for final recombination and disproportionation-recombination temperature. Magnetic characterization of the samples was carried out by means of a hysteresigraph, whereas the formed phases were characterized via X-ray diffraction and the microstructure by scanning electron microscopy. Results showed that d-HDDR process was effective for obtaining anisotropic powders with grain size of approximately 300 nm and alignment degree of 80%. For the studied interval of holding time for disproportionation, no significant change of the magnetic values occurred if compared to the reference cycle, with values of $B_r \approx 1.07$ T, $H_{cj} \approx 700$ kA/m e $(BH)_{max} \approx 75$ kJ/m³. However, for different time intervals in final recombination, there are significant changes in the values of magnetic properties, with a plateau of maximum values near the reference range, in which $B_r \approx 1.1$ T, $H_{cj} \approx 700$ kA/m e $(BH)_{max} \approx 85$ kJ/m³. Regarding the different studied temperatures for disproportionation and recombination, the maximum values of magnetic properties achieved were $B_r \approx 1.05$ T, $H_{cj} \approx 700$ kA/m and $(BH)_{max} \approx 80$ kJ/m³.

Keywords: Nd-Fe-B. d-HDDR. Nanocrystalline Magnets.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução histórica dos ímãs permanentes de acordo com seu produto de energia máximo.....	1
Figura 2 – Representação esquemática dos domínios magnéticos em um material ferromagnético policristalino.	6
Figura 3 - Curva de histerese magnética JxH.....	7
Figura 4 - Segundo quadrante das curvas histerese JxH e BxH.	8
Figura 5 - Ilustração esquemática das curvas de histerese BxH para materiais ferromagnéticos moles e duros.	13
Figura 6 – Micrografia típica de ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B. 16	
Figura 7 – Representação esquemática da célula unitária tetragonal da fase Nd ₂ Fe ₁₄ B.....	17
Figura 8 – Diagrama esquemático que relaciona as características microestruturais com os métodos de fabricação de ímãs à base de Nd-Fe-B.....	19
Figura 9 – Fluxograma esquemático do processo produtivo básico para a fabricação de ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B.	21
Figura 10 – Representação esquemática das etapas do processo convencional de HDDR.	22
Figura 11 – Representação esquemática do efeito de memória de anisotropia ocorrido no processo d-HDDR.	25
Figura 12 – Fotografia do forno tubular utilizado para o processamento via d-HDDR.	27
Figura 13 - Representação esquemática do ciclo de tratamento térmico para a amostra d-HDDR de referência.	28
Figura 14 – Diagrama esquemático dos diferentes intervalos de tempo de patamar para desproporção analisados.	29
Figura 15 - Diagrama esquemático dos diferentes intervalos de tempo de recombinação final analisadas.....	30
Figura 16 - Diagrama esquemático dos diferentes valores de temperatura de patamar para desproporção e recombinação analisados.	30
Figura 17 – Representação esquemática do sistema idealizado para alinhamento magnético das partículas.....	31
Figura 18 – Representação esquemática de cada amostra de ímã compósito obtido após o processo de cura com aplicação de campo magnético.	32
Figura 19 - 2º Quadrante da curva de histerese magnética JxH para a amostra de pó de d-HDDR “referência”.....	35
Figura 20 - Difratogramas de raios X para a amostra d-HDDR de referência.....	36

Figura 21 - Valores de coercividade intrínseca para diferentes intervalos de tempo de patamar para desproporção (eixo de fácil magnetização).	38
Figura 22 - Valores de remanência para diferentes intervalos de tempo de patamar para desproporção (eixo de fácil magnetização).	39
Figura 23 - Valores de $(BH)_{\max}$ para diferentes intervalos de tempo de patamar para desproporção (eixo de fácil magnetização).	39
Figura 24 - Valores de grau de alinhamento para diferentes intervalos de tempo de patamar para desproporção.....	40
Figura 25 - Difrátogramas de raios X para diferentes intervalos de tempo de patamar para desproporção (amostras no estado desproporcionado).	41
Figura 26 - Difrátogramas de raios X para diferentes intervalos de tempo de patamar para desproporção (amostras no estado recombinado).	42
Figura 27 – Micrografia obtida por MEV do pó (superfície de fratura) da amostra tratada com 60 minutos de patamar para desproporção.....	43
Figura 28 - Micrografia obtida por MEV do pó (superfície de fratura) da amostra tratada com 180 minutos de patamar para desproporção (amostra de referência).....	43
Figura 29 - Valores de coercividade intrínseca para diferentes intervalos de tempo de patamar para recombinação final (eixo de fácil magnetização).	45
Figura 30 - Valores de remanência para diferentes intervalos de tempo de patamar para recombinação final (eixo de fácil magnetização).	46
Figura 31 - Valores de $(BH)_{\max}$ para diferentes intervalos de tempo de patamar para recombinação final (eixo de fácil magnetização).	46
Figura 32 - Difrátogramas de raios X para diferentes intervalos de tempo de patamar para recombinação final (amostras no estado recombinado).	47
Figura 33 - Valores de grau de alinhamento para diferentes intervalos de tempo de patamar para recombinação final.	48
Figura 34 - Micrografia obtida por MEV do pó (superfície de fratura) da amostra tratada com 40 minutos de patamar para recombinação final.	49
Figura 35 - Valores de coercividade intrínseca para diferentes temperaturas de patamar para desproporção e recombinação (eixo de fácil magnetização).	50
Figura 36 - Valores de remanência para diferentes temperaturas de patamar para desproporção e recombinação (eixo de fácil magnetização).	51
Figura 37 - Valores de $(BH)_{\max}$ para diferentes temperaturas de patamar para desproporção e recombinação (eixo de fácil magnetização).	51

Figura 38 - Grau de alinhamento para diferentes temperaturas de patamar para desproporção e recombinação.....	52
Figura 39 - Difratoformas de raios X para diferentes temperaturas de patamar (amostras no estado desproporcionado).	53
Figura 40 - Difratoformas de raios X para diferentes temperaturas de patamar (amostras no estado recombinação).	54
Figura 41 – Micrografia obtida por MEV do pó (superfície de fratura) da amostra tratada a 850 °C de patamar para desproporção e recombinação.	55

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Conversão dos sistemas de unidades SI e CGS.....	12
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais valores de propriedades magnéticas para o pó da amostra de d-HDDR referência.	36
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCC – Estrutura cristalina Cúbica de Corpo Centrado

CFC – Estrutura cristalina Cúbica de Faces Centradas

CGS – Sistema de unidades “Centímetro–Gramma–Segundo”

d-HDDR – HDDR dinâmico

DRX – Difração de Raios X

HDDR – Hidrogenação-Desproporção-Dessorção-Recombinação

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

P_{H_2} – Pressão de Hidrogênio

SI – Sistema Internacional de Unidades

t_{Desp} – Tempo de patamar para desproporção

T_{HDDR} – Temperatura de patamar para desproporção e recombinação

TR – Terras Raras (grupo de 17 elementos, composto pela família dos lantanídeos, ítrio e escândio)

TR-Fe-B – Liga metálica que tem como base um elemento terra-rara, ferro e boro

TR-Co - Liga metálica que tem como base um elemento terra-rara e cobalto

t_{Rec} – Tempo de patamar para recombinação final

f_φ - Grau de Alinhamento (%)

$J_{r\perp}$ - Remanência do eixo de fácil magnetização

J_r - Remanência do eixo de difícil magnetização

LISTA DE SÍMBOLOS

$(BH)_{\max}$ – Produto de Energia Máximo (kJ/m^3)

M – Magnetização (A/m)

J – Polarização Magnética (T)

μ_0 – Permeabilidade Magnética no Vácuo ($4\pi 10^{-7} \text{ H/m}$)

H – Intensidade de Campo Magnético (A/m)

B – Indução Magnética (T)

J_s – Polarização de Saturação (T)

T_c – Temperatura de Curie ($^{\circ}\text{C}$)

B_r – Remanência (T)

H_{cj} ou jH_c – Coercividade Intrínseca (A/m)

H_A – Campo de Anisotropia (A/m)

H_{cb} ou bH_c – Coercividade Indutiva (A/m)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 FERROMAGNETISMO	5
2.1.1 Histerese Magnética	6
2.1.2 Propriedades Magnéticas.....	8
2.1.3 Anisotropia Magnetocristalina.....	10
2.1.4 Sistemas de Unidades Magnéticas.....	11
2.1.5 Materiais Ferromagnéticos Moles e Duros	12
2.2 ÍMÃS PERMANENTES DE TR-Fe-B	14
2.2.1 Microestrutura de Ímãs à Base de Nd-Fe-B.....	15
2.2.2 Mecanismos de Aumento de Coercividade.....	17
2.2.3 Ímãs Sinterizados	19
2.2.4 HDDR	22
2.2.4.1 d-HDDR	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1 PROCESSO d-HDDR	27
3.2 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA.....	31
3.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1 ANISOTROPIA NO PROCESSO d-HDDR.....	35
4.2 VARIAÇÃO DO TEMPO DE PATAMAR PARA DESPROPORÇÃO	37
4.3 VARIAÇÃO DO TEMPO DE PATAMAR PARA RECOMBINAÇÃO FINAL.....	44
4.4 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE PATAMAR PARA DESPROPORÇÃO E RECOMBINAÇÃO.....	49

5 CONCLUSÕES.....	57
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
REFERÊNCIAS.....	59

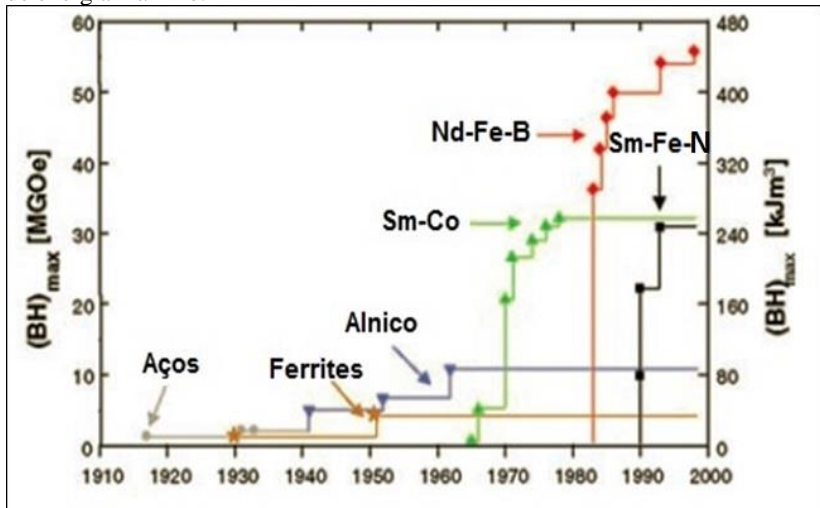
1 INTRODUÇÃO

Os materiais chamados de ímãs permanentes têm uma das histórias mais longas do que quaisquer fenômenos tecnológicos, estendendo-se desde aproximadamente 600 a.C., com a descoberta do minério de magnetita, até o momento. Atualmente, as pesquisas na área de materiais magnéticos são motivadas pela descoberta de materiais cada vez mais eficientes.

Tecnologicamente, o desenvolvimento de novos ímãs permanentes ocorre devido ao número cada vez maior de aplicações para estes materiais. Por consequência, esta crescente demanda tem motivado pesquisas visando o aumento de valores de propriedades magnéticas conseguido com esses materiais, assim como a compreensão dos mecanismos que as controlam essas propriedades.

Visando entender o desenvolvimento de ímãs permanentes, a Figura 1 mostra a evolução histórica destes materiais, de acordo com o seu produto de energia máximo $[(BH)_{\max}]$. Esta propriedade magnética indica a máxima energia que pode ser armazenada em determinado volume de material, ou seja, é a referência de energia para um ímã permanente (GUTFLEISCH, 2000).

Figura 1 - Evolução histórica dos ímãs permanentes de acordo com seu produto de energia máximo.



Fonte: GUTFLEISCH, 2000 (Traduzido).

Como mostrado na Figura 1, uma das classes mais recentes de ímãs permanentes são aqueles à base de TR-Fe-B, onde “TR” representa um elemento da família dos terras raras, tal como o neodímio (Nd), disprósio (Dy) e o praseodímio (Pr). Logo após o desenvolvimento desta classe, o seu destaque foi tal que, devido aos altos valores de propriedades magnéticas, e também aliado a um menor custo, estes começaram a ser utilizados nos mais diversos componentes (SUGIMOTO, 2011).

Atualmente, já existem técnicas bem estabelecidas para a obtenção de ímãs à base de TR-Fe-B. Uma delas é sinterização, amplamente utilizada como forma de produção de ímãs consolidados anisotrópicos para aplicações de alto desempenho, onde o produto de energia máximo pode alcançar valores de na ordem de 450 kJ/m^3 . Outra técnica de obtenção de ímãs, neste caso, compósitos, é a partir de pós isotrópicos obtidos por resfriamento rápido (*melt-spinning*), onde o produto de energia máximo pode alcançar valores superiores a 200 kJ/m^3 (GUTFLEISCH, 2000).

Entretanto, outra técnica promissora tem sido explorada visando a obtenção de pós à base de TR-Fe-B, o processo chamado de hidrogenação-desproporção-dessorção-recombinação (HDDR). Este inclui uma série de tratamentos térmicos, primeiramente em atmosfera com alta pressão de hidrogênio, e, em seguida, sob baixa pressão.

Desde o início do seu desenvolvimento, o processo HDDR provou ser um método eficaz e econômico, tornando-se possível a obtenção de pós nanocristalinos isotrópicos para preparação de ímãs compósitos de médio e alto desempenho. Atualmente, ímãs produzidos por HDDR têm sido aplicados em produtos eletrônicos, motores e também em equipamentos domésticos. O uso em componentes automotivos, tais como em atuadores, está aumentando. Já o uso em sensores está agora sob consideração (SUGIMOTO, 2011).

Nos últimos anos, pesquisas têm demonstrado também que é possível obter pós anisotrópicos via HDDR, e, por consequência, altos valores de produto de energia máximo têm sido atingidos, tornando-se próprios para serem utilizados em aplicações que requerem alto desempenho. Um dos métodos mais promissores visando este objetivo é a técnica de d-HDDR, ou “HDDR dinâmico”, que consiste na realização do HDDR sob baixa pressão de hidrogênio na etapa de desproporção. Contudo, apesar deste método ser efetivo, ainda não é possível explicar todos os mecanismos de surgimento de textura cristalográfica que, por conta disto, desenvolve anisotropia. (SEPEHRI-AMIN et al., 2015).

Até o momento, a hipótese mais aceita para justificar a efetividade do processo d-HDDR é a ocorrência de um fenômeno chamado de

“memória de anisotropia”. Por meio deste, cada partícula mantém-se anisotrópica e formada por grãos nanométricos (GUTFLEISCH et al., 2002).

Neste contexto, um dos principais desafios dos estudos envolvendo d-HDDR é entender os fenômenos ocorridos neste processo e também compreender a influência de cada variável de processamento na microestrutura e, conseqüentemente, nos valores de propriedades magnéticas.

1.1 OBJETIVOS

Com base no tema descrito, o presente trabalho tem como objetivo estudar o processo d-HDDR aplicado a uma determinada liga à base de Nd-Fe-B, visando obter pós nanocristalinos com presença de textura cristalográfica. Busca-se também determinar as influências de variáveis de processamento nas propriedades magnéticas e na microestrutura dos pós a serem obtidos. Assim, por meio desta correlação, pretende-se justificar os valores de propriedades magnéticas e o grau de textura cristalográfica de materiais produzidos por d-HDDR.

A partir desta proposta inicial, os objetivos específicos do presente trabalho são:

- Determinar a influência do tempo de patamar para desproporção nas propriedades magnéticas e na microestrutura dos pós obtidos por d-HDDR.
- Determinar a influência do tempo de patamar para recombinação final nas propriedades magnéticas e na microestrutura dos pós obtidos por d-HDDR.
- Determinar a influência da temperatura de patamar para desproporção e recombinação nas propriedades magnéticas e na microestrutura dos pós obtidos por d-HDDR.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O foco do presente trabalho recai sobre um conjunto consistente de materiais, os chamados de materiais magnéticos duros, em especial os ímãs à base de TR-Fe-B. Portanto, para a compreensão do trabalho, esta seção apresenta uma sucinta fundamentação teórica, primeiramente sobre os principais conceitos de ferromagnetismo e, em seguida, sobre ímãs permanentes à base de TR-Fe-B. Além disto, serão abordados os conceitos de métodos de obtenção de pós anisotrópicos a partir de tratamentos térmicos em atmosfera de hidrogênio.

2.1 FERROMAGNETISMO

A magnetização em um determinado material ferromagnético tem origem no momento magnético orbital e de spin dos elétrons. Desta forma, assumindo estas contribuições de momento magnético por uma determinada unidade de volume, define-se o conceito de magnetização (M). Esta pode ainda ser representada pela polarização magnética (J), propriedade resultante do produto da magnetização pela permeabilidade magnética no vácuo (μ_0) (COEY, 1996).

Caso um determinado material seja ferromagnético, ao sofrer a influência de um campo externo aplicado (H), este irá intensificar o campo original com uma parcela induzida pelo próprio material, ou seja, a polarização. Deste modo, surge um novo campo magnético, de maior intensidade, chamado de indução magnética (B), definido por:

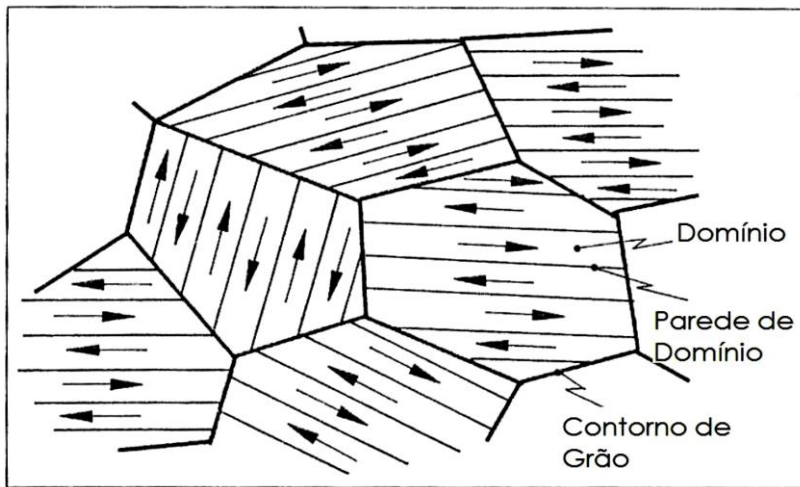
$$B = \mu_0 H + J \quad (1)$$

Materiais ferromagnéticos podem existir tanto no estado magnetizado, quanto no estado desmagnetizado, e isso se deve ao arranjo dos momentos magnéticos atômicos do material. Cada átomo se comporta como um minúsculo ímã e, nesta classe de materiais, espontaneamente se alinha aos seus vizinhos no interior da rede cristalina. Estas regiões nas quais predominam um único sentido de alinhamento magnético são então chamadas de domínios magnéticos (FARIA; LIMA, 2005).

Quando no estado desmagnetizado, os materiais ferromagnéticos podem apresentar múltiplos domínios magnéticos em um único grão, separados por uma região chamada de parede de domínio, conforme ilustrado na Figura 2. Quando o material é magnetizado, os domínios magnéticos se alinham no sentido do campo aplicado por meio da movimentação das paredes de domínios, até alcançar o valor de

polarização de saturação (J_s). Neste estado, todos os domínios se encontram alinhados no mesmo sentido do campo aplicado.

Figura 2 – Representação esquemática dos domínios magnéticos em um material ferromagnético policristalino.



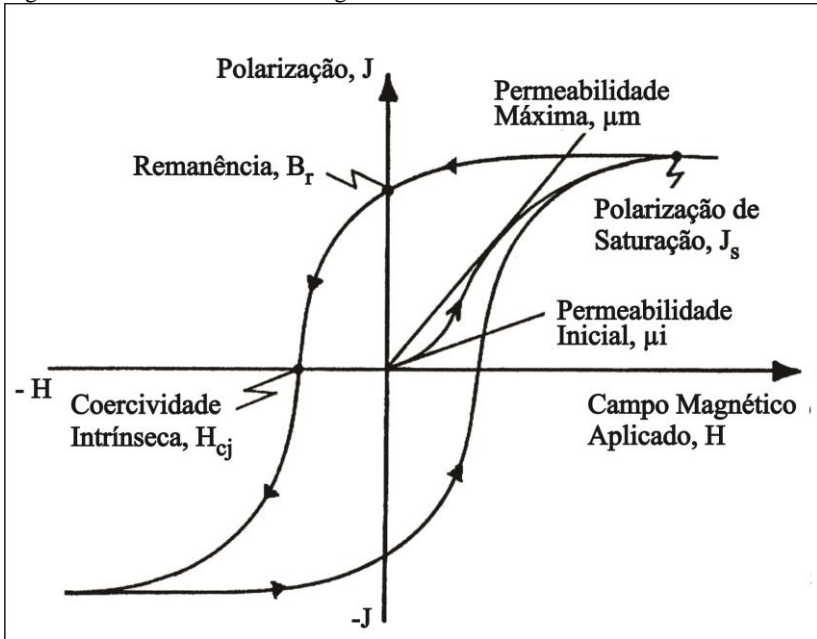
Fonte: LALL, 1992 (Traduzido).

Os materiais ferromagnéticos possuem uma temperatura chamada de temperatura de Curie (T_c), acima da qual os seus momentos magnéticos atômicos já não apresentam ordenamento magnético espontâneo, tornando-se paramagnéticos. Para determinadas aplicações onde há a necessidade de utilização de determinadas classes de ímãs em altas temperaturas, a temperatura de Curie pode representar uma limitação.

2.1.1 Histerese Magnética

O processo de magnetização e desmagnetização de um determinado material ferromagnético é frequentemente representado por intermédio da chamada curva de histerese magnética. Esta pode ser estabelecida como uma função de $J \times H$, verificando-se a relação entre ambas as grandezas demonstradas na Equação 1 (Figura 3).

Figura 3 - Curva de histerese magnética $J \times H$.



Fonte: LALL, 1992 (Traduzido).

Na histerese magnética representada por meio da Figura 3, o processo de magnetização se dá a partir do primeiro quadrante. Primeiramente, elevando-se a intensidade do campo externo aplicado, até que o valor de polarização de saturação seja atingido. Em seguida, reduz-se gradativamente a intensidade do campo externo aplicado, até anulá-lo. Percebe-se que o traçado da curva não retorna pelo caminho inicial. Isto acontece pois os materiais ferromagnéticos retêm parte do valor de polarização, o qual é chamado de remanência (B_r).

A partir do ponto de remanência, aplica-se o campo magnético no sentido contrário ao de magnetização, ou seja, com valores negativos de H , de modo que a polarização se reduz a zero em um determinado ponto. A este valor de campo aplicado se dá o nome de coercividade intrínseca (H_{cj} ou jH_c), o qual representa a intensidade de campo suficiente para reduzir a polarização do material a zero, ou seja, a resistência à desmagnetização de um determinado material ferromagnético.

Uma vez aplicado um campo magnético ainda mais intenso no sentido contrário ao de magnetização, obtém-se a polarização de saturação do material neste mesmo sentido (3º quadrante). Por fim, ocorre

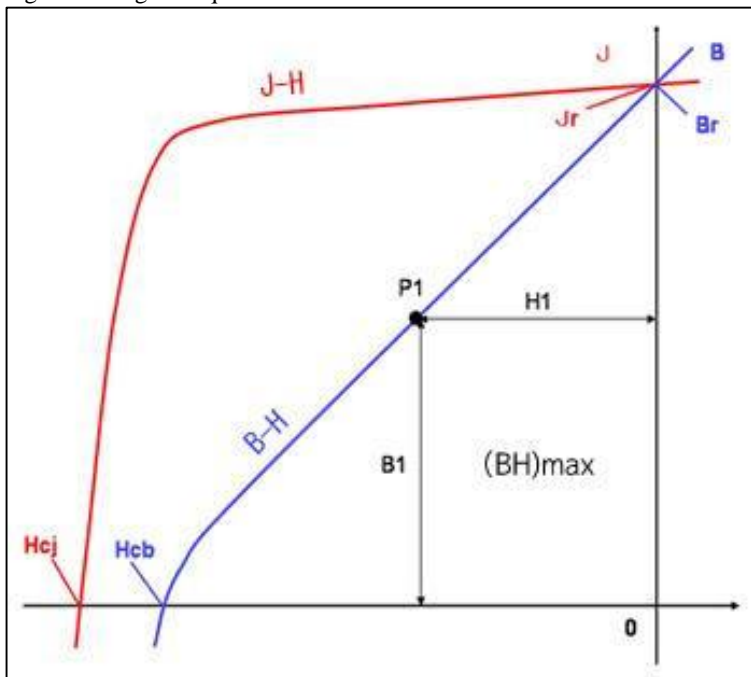
a desmagnetização através da inversão do campo externo aplicado, com valores positivos de H (4º quadrante).

Além da curva $J \times H$, a histerese também pode ser plotada de acordo com a relação de $B \times H$. De acordo com a Equação 1, para obter-se o valor de B , realiza-se a somatória de J com o produto $\mu_0 H$. Por esta razão, não existe um valor máximo de B , pois a componente H é sempre crescente. Ainda, a queda no segundo quadrante ocorre de modo mais intenso, uma vez que os valores de campo externo H são negativos nesta região.

2.1.2 Propriedades Magnéticas

A Figura 4 apresenta apenas o segundo quadrante da curva $J \times H$ (em vermelho), e $B \times H$ (em azul). Nesta, as propriedades magnéticas em destaque são usualmente as de maior ênfase na análise de ímãs permanentes. (JILES, 1991).

Figura 4 - Segundo quadrante das curvas histerese $J \times H$ e $B \times H$.



Fonte: LOPES, 2008.

Um breve resumo das propriedades magnéticas apresentadas na Figura 4 e suas descrições seguem abaixo:

- **Remanência (B_r):** Valor de magnetização remanente no material após a magnetização do material e subsequente remoção do campo externo aplicado sobre o mesmo. Este é indicado pelo ponto em que a curva de histerese cruza o eixo vertical. Há ainda um limite teórico de remanência, que pode variar com a fase ferromagnética presente, sendo equivalente ao valor de polarização de saturação, ou seja, quanto todos os domínios estão alinhados na mesma direção de aplicação de campo magnético.
- **Coercividade Intrínseca (H_{cj} ou jH_c):** Valor de campo magnético, de sentido oposto ao de magnetização, necessário para desmagnetizar completamente o material. Este é designado pelo ponto em que a curva de $J \times H$ cruza o eixo horizontal negativo (2º quadrante) e positivo (4º quadrante). O limite teórico para esta propriedade é o valor de campo de anisotropia (H_A) de um determinado material ferromagnético, o qual será explicado com mais detalhes na seção 2.1.3.
- **Coercividade Indutiva (H_{cb} ou bH_c):** Valor de campo magnético, de sentido oposto ao de magnetização, requerido para anular o valor de indução magnética do material. Este é designado pelo ponto em que a curva $B \times H$ cruza o eixo horizontal negativo (2º quadrante) e positivo (4º quadrante). Este valor é tal que a soma vetorial entre o produto $\mu_0 H$ e J seja nula, cujo limite teórico de coercividade indutiva é dependente da polarização de saturação. Isto porque o valor de saturação é fundamentalmente o máximo valor de J que um determinado material ferromagnético pode alcançar. Sendo assim, o limite teórico de bH_c é equivalente ao valor de campo magnético requerido para anular a indução, caso a polarização corresponda ao valor de J_s do material.
- **Produto de Energia Máximo (BH_{max}):** Valor de energia potencial máxima que pode ser armazenada em um ímã. Comumente, o produto energia máximo é interpretado como a “força de um ímã”. Na curva de histerese magnética, esta propriedade é equivalente a maior área de

um quadrilátero inscrito dentro da curva $B \times H$. Por ser um produto entre a remanência e a coercividade indutiva, os valores máximos de B_r e H_{cb} definem, por sua vez, o limite teórico para o produto de energia máximo para um determinado material ferromagnético.

2.1.3 Anisotropia Magnetocristalina

Um fator que pode afetar fortemente a forma das curvas de histerese $J \times H$ e $B \times H$, e, por consequência, os valores de propriedades apresentadas na seção anterior (2.1.2), é a anisotropia magnetocristalina.

O fenômeno ocorre pois a direção de magnetização de um momento atômico em um material ferromagnético não é arbitrária. O forte campo molecular origina uma interação de troca direta entre spins de átomos vizinhos, orientando-se paralelamente. A simetria da rede cristalina, entretanto, afeta os processos de troca, fazendo com que existam determinados eixos preferenciais de magnetização, ou seja, uma anisotropia magnetocristalina (COEY, 1996).

Relacionando a estrutura cristalina e as propriedades magnéticas de materiais ferromagnéticos policristalinos, grãos de diferentes orientações atingirão a polarização de saturação para intensidades de campo magnético distintos. Desta forma, a polarização de saturação ocorrerá mais facilmente quando a direção do campo coincidir com determinados eixos cristalográficos (FARIA; LIMA, 2005).

No caso do ferro, com estrutura CCC (cúbica de corpo centrado), as direções de fácil magnetização são aquelas do sistema $\langle 100 \rangle$ e para o níquel, com estrutura CFC (cúbica de faces centradas), são as do sistema $\langle 111 \rangle$ (COEY, 1996).

Esta preferência na orientação dos momentos magnéticos está associada à energia magnetocristalina. Esta, por sua vez, é mínima quando os momentos magnéticos estão orientados ao longo dos eixos de fácil magnetização, e máxima ao longo dos eixos de difícil magnetização (CULLITY; GRAHAM, 2011).

A energia magnetocristalina, a qual mantém a magnetização espontânea de qualquer domínio em uma direção preferencial, ou seja, de fácil magnetização, pode ser expressa de forma indireta. Esta pode ser evidenciada como um campo magnético tal que seja suficiente para causar a saturação do eixo de difícil magnetização em um dado material monocristalino. Este valor de campo magnético é então chamado de campo de anisotropia (H_A) (CULLITY; GRAHAM, 2011).

O valor de campo de anisotropia para um determinado material ferromagnético é, ainda, o limite teórico de coercividade intrínseca do mesmo. Considerando um ímã à base de Nd-Fe-B, cuja fase ferromagnética é a $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, este valor é de aproximadamente 7.000 kA/m, enquanto que para o Fe- α , o campo de anisotropia é de aproximadamente 40 kA/m (SUGIMOTO, 2011; XU, 1996).

A razão pela qual o valor de coercividade intrínseca não é equivalente ao valor de campo de anisotropia tem origem na heterogeneidades presentes na microestrutura. Como resultado, existem domínios em situação de anisotropia magnetocristalina reduzida, seja por defeitos cristalográficos ou devido à presença de fases distintas. Uma vez nucleados, estes domínios de magnetização reversa se propagam através dos grãos da fase ferromagnética, desmagnetizando completamente o material em um determinado valor de campo coercivo de menor intensidade.

2.1.4 Sistemas de Unidades Magnéticas

Na área de materiais magnéticos, existem dois sistemas de unidades atualmente em uso: o SI (Sistema Internacional de Unidades) e o Sistema CGS (centímetro–grama–segundo). Embora o SI esteja sendo utilizado com maior frequência, ainda é possível encontrar publicações que utilizam o sistema CGS.

O Quadro 1 representa as principais propriedades magnéticas utilizadas no presente trabalho e suas unidades de medida, tanto no SI, quanto no sistema CGS.

Quadro 1 - Conversão dos sistemas de unidades SI e CGS.

Propriedade Magnética	Sistema SI	Sistema CGS	Conversão
Indução (B)	Tesla (T)	Gauss (G)	1 Tesla = 10^4 Gauss
Polarização (J)	Tesla (T)	Gauss (G)	1 Tesla = 10^4 Gauss
Coercividade (H)	A/m	Oersted (Oe)	1 Oe = 79,577 A/m
Produto de Energia Máximo ((BH) _{max})	kJ/m ³	Gauss-Oersted (GOe)	1 MGOe = 8 kJ/m ³

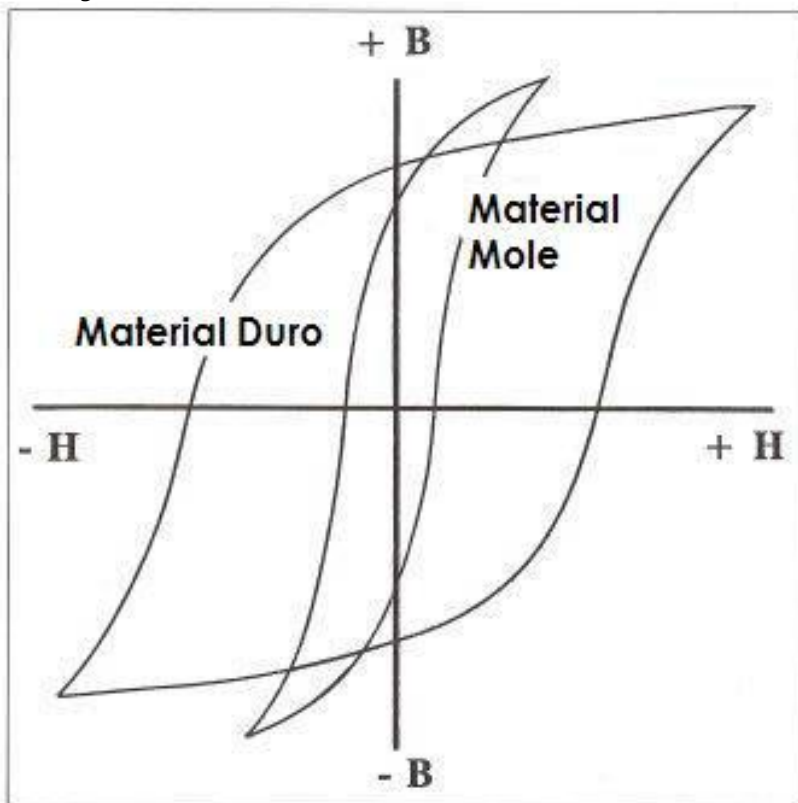
Fonte: AUTOR.

2.1.5 Materiais Ferromagnéticos Moles e Duros

Materiais ferromagnéticos, assim como outros tipos de materiais, podem ser classificados de diferentes formas, em virtude de suas propriedades mecânicas, processo de fabricação, composição química, entre outros. No caso dos materiais ferromagnéticos, estes são geralmente classificados de acordo com suas propriedades magnéticas, sendo divididos em dois grupos principais: moles e duros.

Uma vez que esta classificação tem origem nas propriedades magnéticas de um determinado material ferromagnético, é possível expor estes grupos diretamente na curva histerese magnética, conforme o exemplo na Figura 5. Observa-se que os materiais magnéticos moles possuem histerese mais estreita, enquanto que os duros, mais larga.

Figura 5 - Ilustração esquemática das curvas de histerese $B \times H$ para materiais ferromagnéticos moles e duros.



Fonte: LALL, 1992 (Traduzido).

Os materiais ferromagnéticos moles, cujo comportamento está exemplificado na Figura 5, são aqueles com baixo valor de coercividade. Devido a isto, estes materiais se mantêm na condição magnetizada apenas na presença de um campo externo, desmagnetizando-se quase totalmente na ausência do mesmo (CULLITY; GRAHAM, 2011).

Em razão destas características, os materiais magnéticos moles são os mais empregados na fabricação de transformadores, eletroímãs, sensores, válvulas magnéticas, motores elétricos, assim como em várias outras aplicações. Como exemplos de materiais magnéticos moles, incluem-se metais como o ferro puro, ligas binárias de ferro com cobalto ou níquel, além de ligas metálicas amorfas e também determinados

materiais cerâmicos como as ferrites de zinco e manganês (FARIA; LIMA, 2005).

Já os materiais magnéticos duros são assim chamados principalmente pela sua alta resistência desmagnetização. Em virtude do alto valor de coercividade apresentado pelos materiais magnéticos duros, conforme visualizado na Figura 5, estes, além de resistir ao campo desmagnetizante gerado pelo próprio ímã, resistem também à desmagnetização por aplicação de campos externos. Como consequência, algumas finalidades destes tipos de materiais estão fortemente relacionadas à aplicação de campo magnético induzido pelo próprio ímã sobre materiais magnéticos moles, e por isso são também chamados de ímãs permanentes (CULLITY; GRAHAM, 2011).

Entre as áreas de aplicação destes ímãs, incluem-se as de geração de energia, indústria de motores, indústria de dispositivos eletrônicos, entre outras. Dentre estes materiais, os de maior destaque são as ferrites duras e os ímãs à base de elementos terras raras. Contudo, apesar do baixo custo das ferrites quando comparadas ao dos ímãs de terras raras, geralmente os valores de propriedades magnéticas das ferrites são inferiores.

2.2 ÍMÃS PERMANENTES DE TR-Fe-B

Antes da descoberta dos ímãs à base de TR-Fe-B, os ímãs de terras raras mais pesquisados eram aqueles à base de TR-Co. Na década de 60, seus valores de $(BH)_{\max}$ eram na ordem de 220 kJ/m^3 , e temperatura de Curie (T_c) superior a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Contudo, apesar de os valores de propriedades magnéticas serem superiores aos de seus antecessores, os Alnicos e as Ferrites, os ímãs de Sm-Co tinham como desvantagem o alto custo, associado a uma remanência relativamente baixa ($\approx 0,9 \text{ T}$). Este fato, ainda impulsionado pela crise do cobalto na década de 70, levou ao desenvolvimento de novos materiais, principalmente os da família à base de TR-Fe-B (HERBST, 1991).

Com a descoberta de uma nova fase ferromagnética, a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, em 1983, os primeiros ímãs à base de TR-Fe-B foram então sintetizados. Logo no estágio inicial das pesquisas com este novo material, foram obtidos ímãs com propriedades magnéticas superiores aos de Sm-Co. Ainda, pelo fato das ligas à base de Nd-Fe-B serem formadas por elementos de menor custo de aquisição, esta nova classe de ímãs substituiu rapidamente os de Sm-Co em várias aplicações (HERBST, 1991).

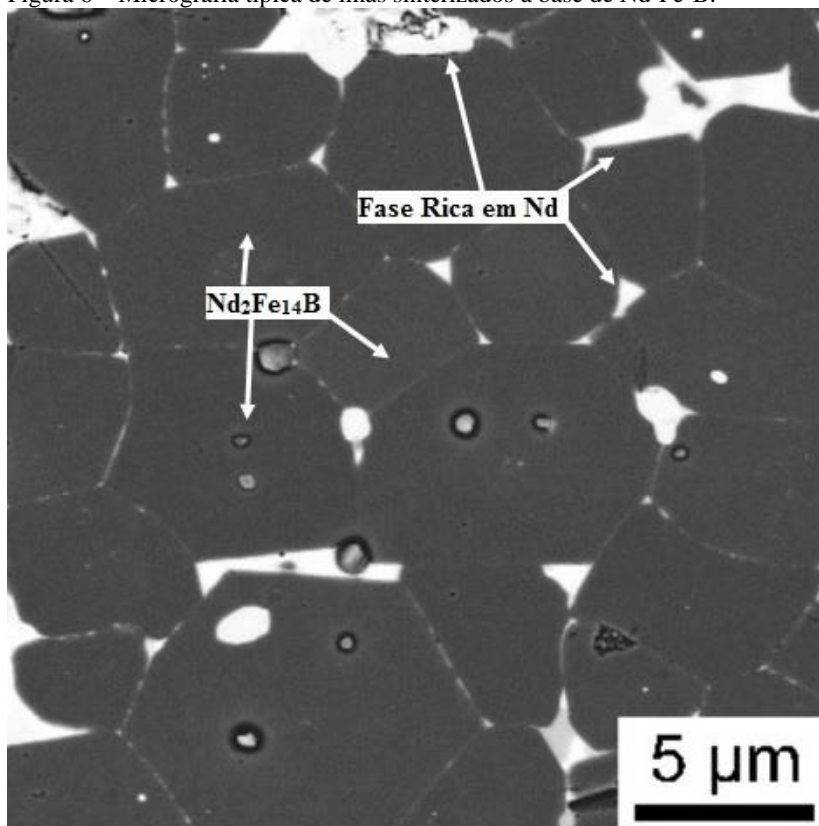
Quanto às desvantagens dos ímãs de Nd-Fe-B, estes possuem uma baixa temperatura de Curie ($T_c \approx 315^\circ\text{C}$) se comparados aos de Sm-Co, fato que restringe seu uso para algumas aplicações. Estes ímãs são também altamente suscetíveis à corrosão em atmosferas úmidas, necessitando, por isso, de revestimentos protetivos.

2.2.1 Microestrutura de Ímãs à Base de Nd-Fe-B

Em relação à microestrutura dos ímãs à base de Nd-Fe-B, estes são essencialmente constituídos por grãos da fase ferromagnética dura ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, ou fase Φ). Ainda podem estar presentes outras fases não-ferromagnéticas, como a fase rica em neodímio, finamente distribuída nos contornos de grão e em pontos tripos.

Em ímãs sinterizados, a fase rica forma uma barreira entre os grãos da fase Φ , evitando a nucleação e propagação de domínios reversos e, consequentemente, elevando o valor de coercividade do ímã. A Figura 6 mostra uma micrografia típica de ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B, podendo ser verificado a presença de grãos da fase ferromagnética $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, e também a fase rica em Nd, finamente dispersa em contornos de grãos e mais concentrada em pontos tripos.

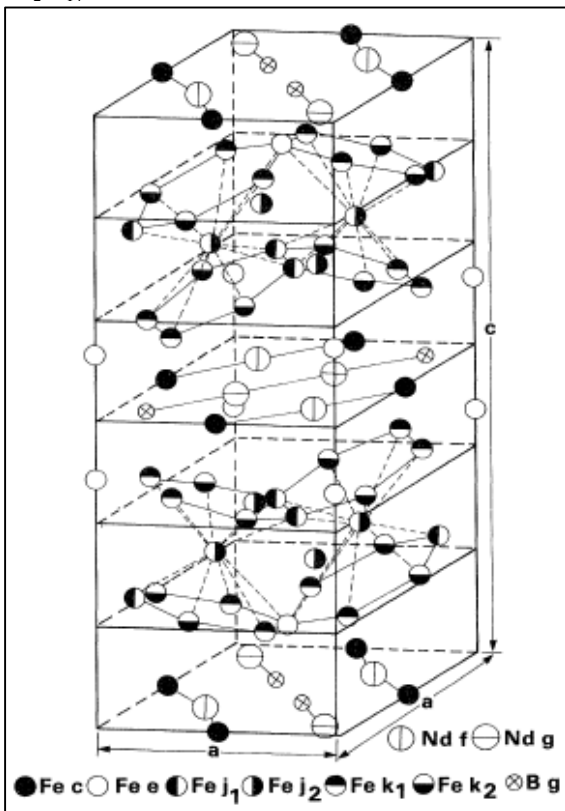
Figura 6 – Micrografia típica de ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B.



Fonte: WOODCOCK et al., 2012 (Traduzido e Editado).

A representação esquemática da célula unitária da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ está representada na Figura 7. A simetria desta estrutura é tetragonal, pertencendo ao grupo espacial $\text{P4}_2/\text{mm}$. Cada célula unitária contém quatro unidades da fórmula primária, ou seja, 68 átomos (SAGAWA et al., 1984).

Figura 7 – Representação esquemática da célula unitária tetragonal da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.



Fonte: HERBST, 1991.

Nota: Os diferentes índices para cada elemento se referem aos distintos sítios cristalográficos da célula unitária do grupo espacial $P4_2/mnm$.

A fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ possui ainda uma direção única de fácil magnetização ao longo do eixo c cristalográfico (direção $[001]$), sendo assim, é possível obter materiais anisotrópicos com base na texturização da microestrutura. Quando altamente texturizados, ímãs com altos valores de remanência e produto de energia máximo podem ser obtidos.

2.2.2 Mecanismos de Aumento de Coercividade

Visando à compreensão de técnicas que possibilitam a fabricação de ímãs de Nd-Fe-B, primeiramente, faz-se necessário o entendimento

dos mecanismos de aumento da coercividade destes materiais. Estes mecanismos, por sua vez, estão ligados diretamente com a morfologia da microestrutura desta classe de ímãs permanentes.

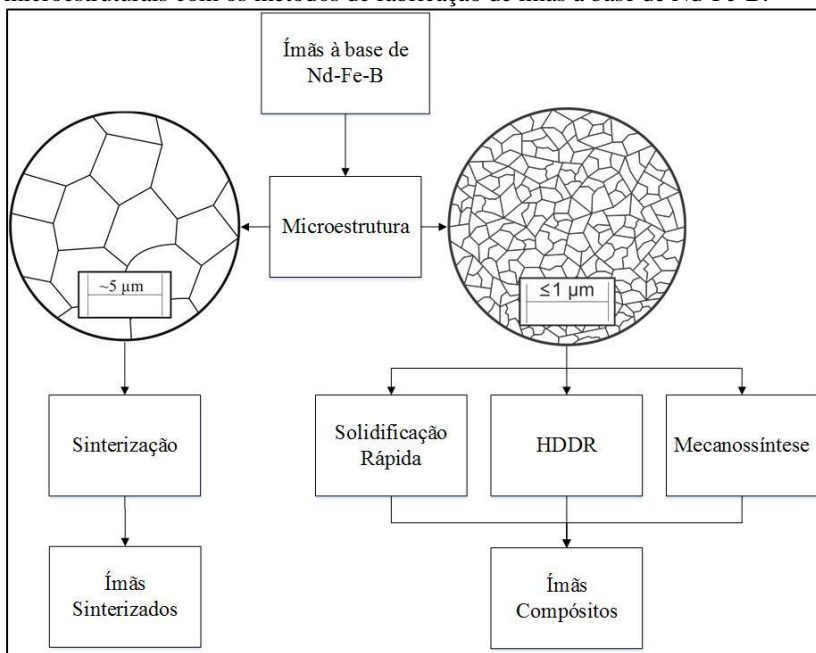
Inerente ao ordenamento dos domínios magnéticos, existem interações entre estes durante os processos de magnetização e desmagnetização. Estas interações decorrentes da etapa de desmagnetização de um ímã acontecem devido à propagação de domínios reversos, consumindo os domínios anteriormente alinhados no sentido de magnetização.

No intuito de evitar a nucleação e crescimento de domínios reversos, existe a proposta de inserção de uma fase paramagnética entre os grãos. Esta fase visa assegurar o isolamento dos domínios em uma determinada região (COEY, 1996).

Outra forma consiste em criar paredes de ancoramento de domínios (*pinning sites*), como contornos de grão, por meio do refinamento da microestrutura. Assim, evita-se a movimentação das paredes de domínio (COEY, 1996). Tal mecanismo de endurecimento magnético pode ser inclusive comparado ao mecanismo de endurecimento mecânico dos aços, onde os próprios contornos de grão podem ser considerados barreiras para a movimentação de discordâncias.

Consequentemente, a manufatura de ímãs de Nd-Fe-B depende de técnicas que possibilitem alto controle microestrutural. A Figura 8 mostra um diagrama esquemático que relaciona os diferentes processos já desenvolvidos para fabricação de ímãs à base de Nd-Fe-B em função da microestrutura almejada. Em particular aos processos de obtenção de ímãs nanocristalinos, os tipos de ímãs obtidos são, em sua maioria, os ímãs compósitos. Contudo, existem processos alternativos para obtenção de ímãs nanocristalinos consolidados.

Figura 8 – Diagrama esquemático que relaciona as características microestruturais com os métodos de fabricação de ímãs à base de Nd-Fe-B.



Fonte: AUTOR.

Nas seções seguintes (2.2.3 e 2.2.4) serão apresentados os métodos de fabricação de ímãs via sinterização e HDDR (hidrogenação-desproporção-dessorção-recombinação), respectivamente. Os processos de solidificação rápida e mecanossíntese não serão explicados, uma vez que não concernem ao contexto principal da presente pesquisa. Etapas adicionais aos principais processos de fabricação de ímãs, como a conformação mecânica e os tratamentos térmicos também não serão abordados na presente revisão teórica.

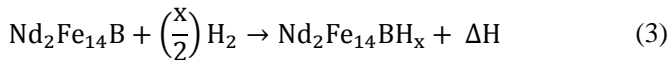
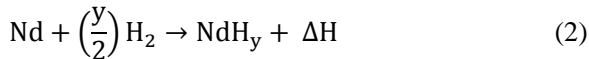
2.2.3 Ímãs Sinterizados

Os ímãs à base de Nd-Fe-B obtidos por sinterização possuem uma microestrutura essencialmente constituída pela fase ferromagnética, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, podendo conter ainda a fase não ferromagnética, rica em neodímio, dependendo da composição da liga. A quantidade destas duas fases altera os valores de propriedades magnéticas do ímã produzido. Em geral, quanto maior o teor de fase rica em neodímio, maior será o valor

de coercividade, devido ao mecanismo teorizado para o aumento da coercividade destes materiais. Porém, em virtude do fato de ser uma fase não ferromagnética, teores elevados desta fase causam também uma queda do valor de remanência (LI et al., 2009).

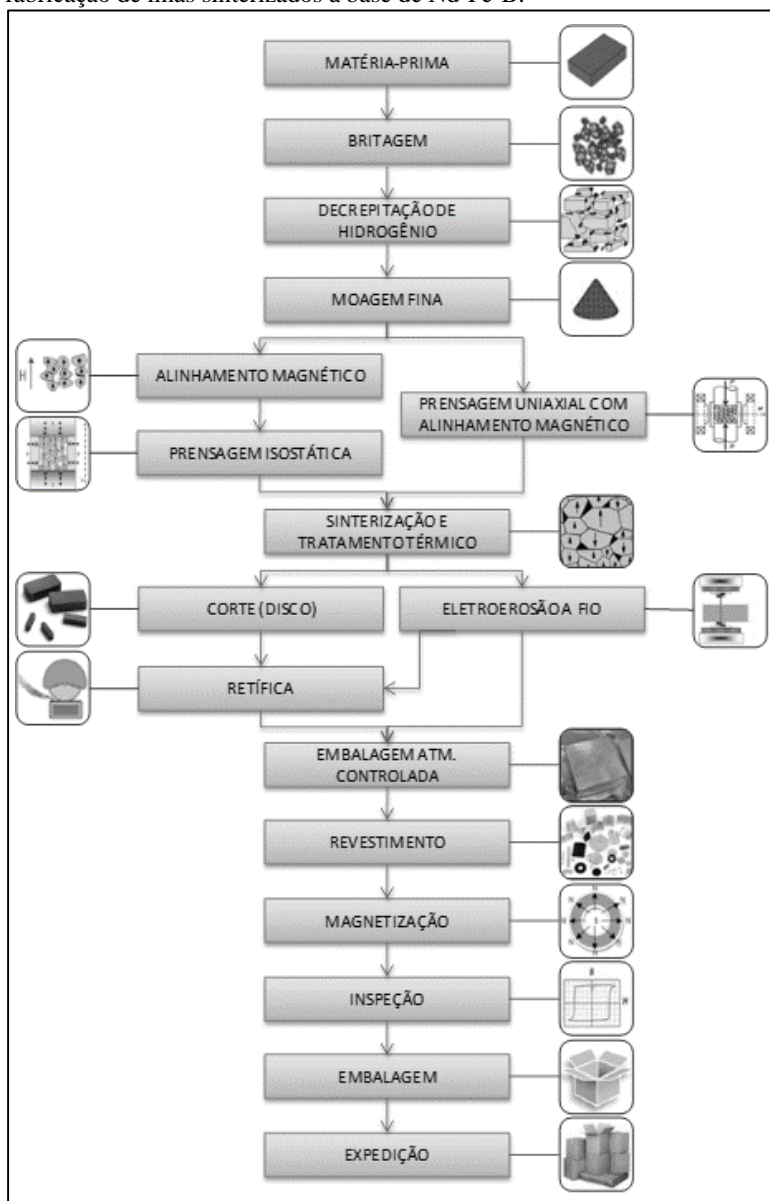
Há também a possibilidade de adição de elementos químicos substitucionais, em baixos teores, como o disprósio (Dy), praseodímio (Pr), Cobalto (Co), cobre (Cu), entre outros. Assim, torna-se possível alterar os valores finais de determinadas propriedades magnéticas, assim como promover maior resistência à corrosão, ou ainda reduzir custos de matéria-prima, dependendo do elemento químico adicionado (KANEKO et al., 2006).

Em relação ao processamento, os ímãs sinterizados são produzidos por técnicas tradicionais de metalurgia do pó. Uma peculiaridade das ligas à base de Nd-Fe-B é que estas absorvem hidrogênio a temperaturas próximas à ambiente. Esta etapa, chamada de decretação por hidrogênio, promove a fragilização da liga, reduzindo os custos envolvidos para a moagem fina. Esta técnica foi proposta por HARRIS, 1987, e pode ser descrita de acordo com as equações 2 e 3:



Nas Equações 2 e 3, os valores de “x” e “y” dependem da temperatura do sistema e da pressão de hidrogênio, e “ΔH” representa a variação de entalpia da reação. Sendo assim, o processo de sinterização de ímãs à base de Nd-Fe-B pode ser resumido conforme mostrado na Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma esquemático do processo produtivo básico para a fabricação de ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B.



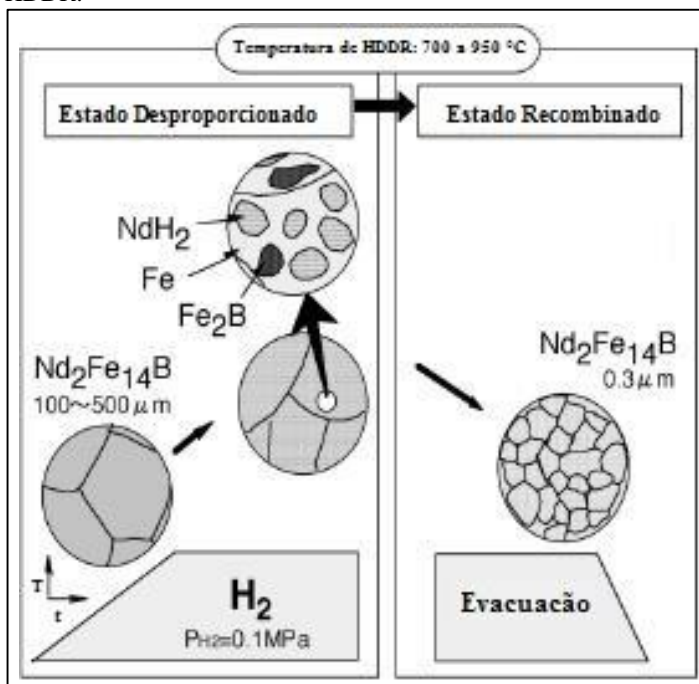
Fonte: AUTOR.

O principal destaque dos ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B se deve ao fato de que estes possuem os valores de propriedades magnéticas mais elevadas. Há registros de valores de produto de energia de aproximadamente 475 kJ/m^3 para ímãs de Nd-Fe-B sinterizados comerciais, podendo ser considerado um valor próximo do limite teórico de 512 kJ/m^3 para estes materiais (MATSUURA, 2006).

2.2.4 HDDR

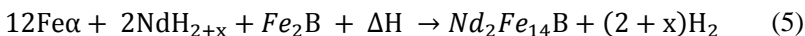
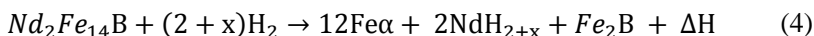
O processo HDDR (hidrogenação-desproporção-dessorção-recombinação) para o desenvolvimento de ímãs de Nd-Fe-B foi relatado pela primeira vez por TAKESHITA e NAKAYAMA, 1989. Porém, os mecanismos de transformações de fases só foram realmente esclarecidos por MCGUINNESS et al., 1990. Uma ilustração esquemática do processo convencional de HDDR encontra-se na Figura 10.

Figura 10 – Representação esquemática das etapas do processo convencional de HDDR.



Fonte: LIU et al., 2006 (Editado e Traduzido).

No processo HDDR, uma determinada liga à base de Nd-Fe-B é submetida ao aquecimento até uma dada temperatura entre 700 e 950 °C. A liga é então mantida a esta temperatura sob atmosfera de hidrogênio para desproporção, formando três diferentes fases a partir da original, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, sendo estas: Fe- α , NdH_2 e Fe_2B . Em seguida, reduz-se a pressão do sistema de modo a promover a recombinação destas três fases, formando uma nova microestrutura composta pela fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (RAGG et al., 1997). Uma visão global das reações decorrentes do processo HDDR podem ser representados de acordo com as equações abaixo:



Nas Equações 4 e 5, “x” depende da temperatura e pressão do sistema, e “ ΔH ” representa a variação de entalpia da reação.

Um dos destaques do processo de HDDR é que o mesmo promove o refinamento da microestrutura formada por grãos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (RAGG et al., 1997). Este refinamento é tão intenso que pode converter grãos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ originalmente com grãos com diâmetro médio de 500 μm , para aproximadamente 300 nm. Uma vez que este valor é próximo ao de um monodomínio magnético para a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (240 nm), um material com valor de coercividade é obtido (LIU et al., 2006).

Embora o processo convencional de HDDR possibilite obter pós com alto valor de coercividade devido ao refinamento microestrutural, os mesmos são magneticamente isotrópicos, uma vez que os grãos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ crescem de forma aleatória durante a recombinação. Sendo assim, não há uma direção preferencial de alinhamento magnético em cada partícula. Por consequência, não é possível obter ímãs com produto de energia máximo tão elevado. Devido a este fato, o desenvolvimento da técnica se deu visando também a obtenção de pós anisotrópicos (TAKESHITA, 1995).

Estudos detalhados dos efeitos de ligas de Nd-Fe-B contendo adições de elementos de liga em baixas quantidades revelaram que a substituição de Fe por zircônio (Zr), gálio (Ga), rânio (Hf), nióbio (Nb) e outros são eficazes para obtenção de pós magneticamente anisotrópicos feitos por HDDR. Contudo, as razões que justificam este efeito não são totalmente compreendidos até o presente momento (SEPEHRI-AMIN et al., 2015).

A hipótese mais aceita é que, em virtude de uma reação de desproporção incompleta, a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ coexiste com as demais fases

desproporcionadas e mantém a orientação dos grãos originais. Estes grãos não desproporcionados atuam então como locais de nucleação para novos grãos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ durante o processamento de recombinação. Assim, os pós de Nd-Fe-B produzidos por HDDR contendo elementos de liga se tornam anisotrópicos (LIU et al., 2011).

Outras experiências subsequentes demonstraram que os pós anisotrópicos de Nd-Fe-B também podem ser obtidos por HDDR, apenas alterando diferentes parâmetros de processamento, ou seja, sem adição de elementos de liga. Um destes métodos é o d-HDDR (d = dinâmico), que será detalhado na seção 2.2.4.1, e consiste em um controle de pressão para induzir um efeito de “memória de anisotropia” (GUTFLEISCH et al., 2003).

Estudos detalhados sobre mecanismos de indução de anisotropia durante o processo HDDR já foram realizados. Contudo determinados fenômenos ainda não estão totalmente esclarecidos. Sendo assim, ainda não foram estabelecidas as condições de tratamento HDDR ideais para maximização dos efeitos descritos acima (SEPEHRI-AMIN et al., 2015). Apesar disto, pós obtidos por HDDR são hoje utilizados comercialmente, e seu produto de energia pode chegar a 350 kJ/m^3 ou até mesmo superior.

2.2.4.1 d-HDDR

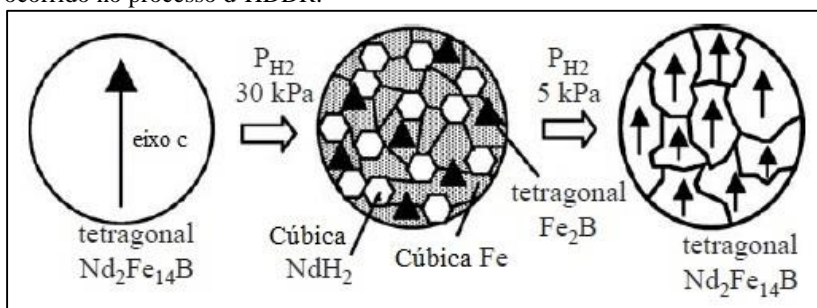
Com o objetivo de induzir textura cristalográfica durante o processo HDDR, SUGIMOTO et al., 1999, GUTFLEISCH et al., 2000, MISHIMA et al., 2001 e outros pesquisadores propuseram então um mecanismo de memória de anisotropia ocorrido em determinadas condições de pressão de hidrogênio. Experimentos realizados sob estas condições foram então chamados de d-HDDR (d = dinâmico).

A hipótese mais aceita é que o tratamento d-HDDR é essencialmente baseado no controle da cinética da reação entre a liga à base de Nd-Fe-B e o gás hidrogênio, a qual foi possível de ser controlada por meio da pressão do sistema durante as fases de desproporção e recombinação (SEPEHRI-AMIN et al., 2015).

A alteração microestrutural durante a desproporção é tal que, a estrutura inicialmente tetragonal da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ se decompõe em três fases: NdH_2 (cúbica); $\text{Fe-}\alpha$ (cúbica) e Fe_2B (tetragonal). Durante esta etapa do processo, a fase Fe_2B precipita ao longo da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, e como ambas são tetragonais, os cristais de Fe_2B mantêm a orientação do cristal de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ durante a transformação de fase (HONKURA et al., 2005).

Subsequentemente, na etapa de recombinação, ocorre a formação da nova fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, precipitando-se a partir das fases desproporcionadas, mantendo a mesma direção “memorizada” pela fase Fe_2B (HONKURA et al., 2005). A Figura 11 mostra o processo de d-HDDR, relacionando os tipos de estruturas cristalinas com o efeito de memória de anisotropia.

Figura 11 – Representação esquemática do efeito de memória de anisotropia ocorrido no processo d-HDDR.



Fonte: HONKURA et al., 2005 (Traduzido).

Assume-se que o grau de alinhamento da fase Fe_2B em relação a fase de origem, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, depende da taxa de desproporção. Desta forma, o efeito de memória de anisotropia é apenas verificado quando esta taxa for suficientemente baixa. A fase Fe_2B memoriza a direção de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ se pressão de H_2 for baixa, pois isto causa uma redução da cinética da reação de desproporção. Como consequência, obtém-se um material recombinado anisotrópico. Caso a cinética da reação de desproporção for alta devido à alta pressão de H_2 , o material recombinado obtido será isotrópico (GUTFLEISCH et al., 2003).

Estudos posteriores mostraram então que, para valores de pressão de hidrogênio de aproximadamente 30 kPa na etapa de desproporção, há um aumento significativo do produto de energia máximo (GÜTH et al., 2011). Sendo assim, o processo de d-HDDR se tornou tão importante que permitiu o desenvolvimento de ímãs anisotrópicos feitos por HDDR, sem a necessidade de adição de elementos de liga de alto custo (TIAN et al., 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para alcançar os objetivos propostos do presente trabalho, utilizou-se como matéria-prima um ímã à base de Nd-Fe-B da classe N42. A camada protetiva de resina epóxi do mesmo foi removida por meio de jateamento com areia. Ao final, o ímã foi fragmentado e armazenado em uma câmara inerte, em atmosfera de argônio, para posterior tratamento de d-HDDR.

3.1 PROCESSO d-HDDR

Aproximadamente 15 g do ímã foram envolvidos em uma tela de aço inox e acondicionado em um cadinho. Em seguida, o cadinho, foi colocado no interior de uma retorta para a execução do processo d-HDDR em um forno tubular (Figura 12).

Figura 12 – Fotografia do forno tubular utilizado para o processamento via d-HDDR.



Fonte: AUTOR.

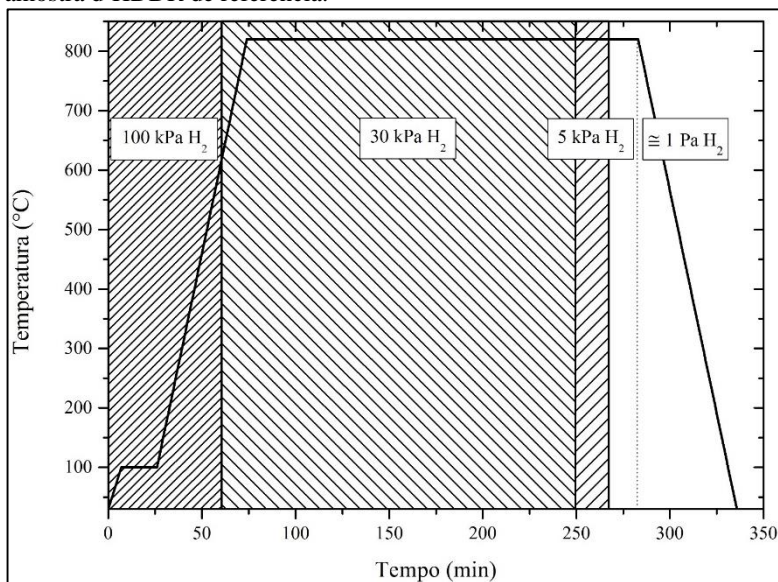
Para a realização do presente trabalho, elaborou-se um ciclo de tratamento térmico próprio de d-HDDR, chamado de “referência”, com

procedimentos similares aos realizados por GUTFLEISCH et al., 2003, e serviu como comparativo para as demais variáveis estudadas. Este ciclo de referência é acompanhado primeiramente por um patamar a 100 °C, por 20 minutos a 100 kPa de hidrogênio, para fragilização da liga via decretação por hidrogênio, e então um novo patamar a 820 °C para realização do processo d-HDDR.

O patamar a 820 °C é formado pelos seguintes intervalos: 180 minutos para desproporção a 30 kPa de hidrogênio; 15 minutos para recombinação parcial a 5 kPa de hidrogênio e 15 minutos para recombinação final sob pressão de aproximadamente 1 Pa. Ao final do patamar, a retorta é retirada do forno para resfriamento rápido, ainda sob pressão de aproximadamente 1 Pa.

Ressalta-se que a desproporção do material à base de Nd-Fe-B se inicia em aproximadamente 700 °C, portanto, a estabilização da pressão de hidrogênio do sistema para 30 kPa é realizada em torno de 620 °C. Desta forma, toda a etapa de desproporção é realizado sob a mesma condição de pressão de hidrogênio. A Figura 13 mostra o gráfico do processo d-HDDR de referência realizado na presente pesquisa, contendo os diferentes parâmetros de processamento.

Figura 13 - Representação esquemática do ciclo de tratamento térmico para a amostra d-HDDR de referência.

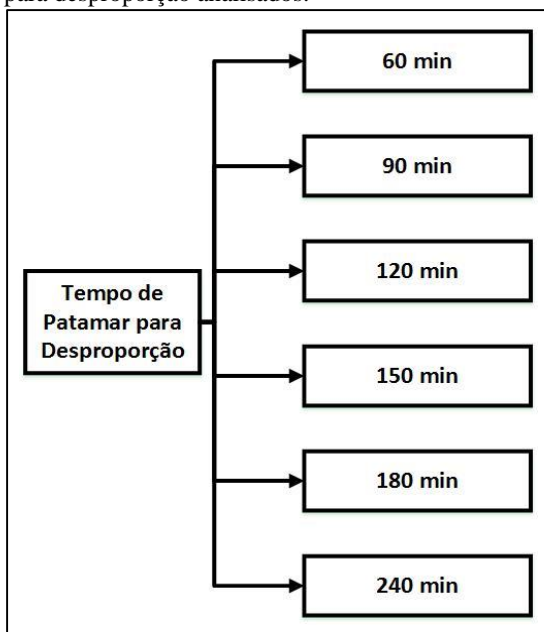


Fonte: AUTOR.

A partir do processo d-HDDR de referência apresentado na Figura 13, o trabalho realizado focou-se no estudo das seguintes variáveis de processo: tempo de patamar para desproporção (t_{Desp}); tempo de patamar para recombinação final (t_{Rec}) e temperatura de patamar para desproporção e recombinação (T_{HDDR}).

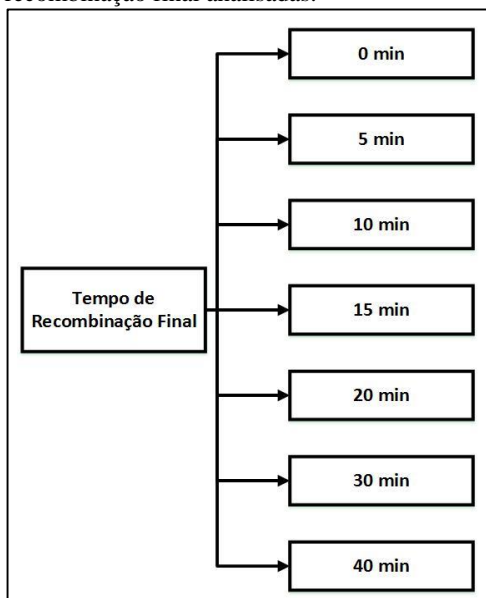
A investigação dos efeitos de cada uma destas variáveis se deu de forma singular, ou seja, a partir do processo d-HDDR de referência relatado anteriormente, alterou-se apenas o valor do parâmetro a ser analisado, mantendo os demais definidos conforme a descrição do ciclo de referência apresentada na Figura 13. A Figura 14, Figura 15 e Figura 16 exemplificam as variáveis analisadas na presente pesquisa, bem como os valores especificados para cada uma das mesmas.

Figura 14 – Diagrama esquemático dos diferentes intervalos de tempo de patamar para desproporção analisados.



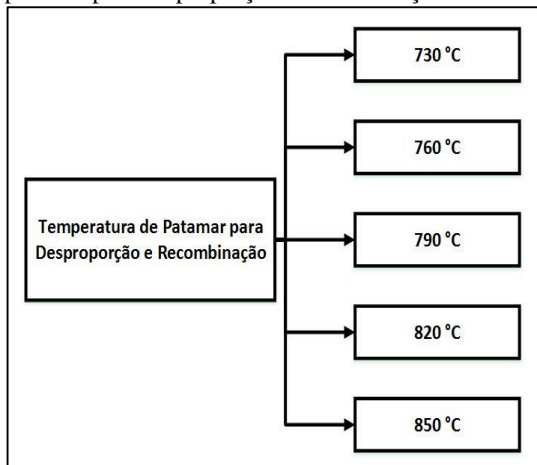
Fonte: AUTOR.

Figura 15 - Diagrama esquemático dos diferentes intervalos de tempo de recombinação final analisadas.



Fonte: AUTOR.

Figura 16 - Diagrama esquemático dos diferentes valores de temperatura de patamar para desproporção e recombinação analisados.



Fonte: AUTOR.

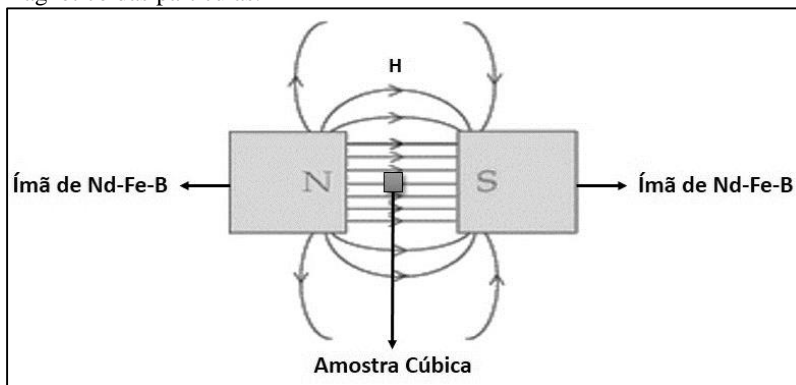
Após a realização do processo d-HDDR, cada material obtido foi levado a uma câmara anaeróbica para moagem manual, no qual o material foi depositado sobre um almofariz, e, com auxílio de pistilo, realizou-se a moagem. Durante esta etapa, o pó foi transferido várias vezes para uma peneira metálica com abertura de 75 μm . Deste modo, o processo de moagem só terminou quando todas as partículas passaram através da peneira.

3.2 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

A partir dos pós obtidos após a moagem de cada procedimento experimental, uma parcela destes foi misturada com resina epóxi com o intuito de confeccionar amostras de ímãs compósitos com geometria cúbica. Para tal, as amostras foram produzidas com proporção volumétrica de aproximadamente 60% de resina e 40% de pó obtido pelo processo d-HDDR.

A cura do material compósito foi então realizada sob aplicação de campo magnético, em um aparato conforme idealizado na Figura 17. Neste, a amostra foi posicionada entre dois ímãs de Nd-Fe-B magnetizados, visando o alinhamento magnético das partículas de pó durante a cura da resina. Desta forma, caso as partículas fossem anisotrópicas, estas rotacionariam de modo que o eixo de fácil magnetização se oriente na mesma direção de aplicação do campo magnético.

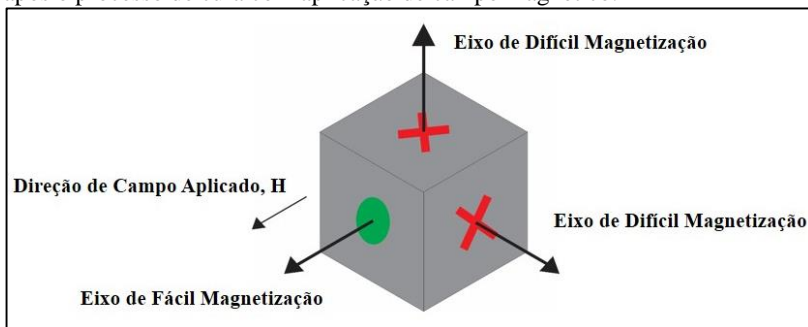
Figura 17 – Representação esquemática do sistema idealizado para alinhamento magnético das partículas.



Fonte: AUTOR.

Finalizado a etapa de cura de cada ímã compósito, obteve-se uma amostra cúbica, contendo um eixo de fácil magnetização, e dois eixos de difícil magnetização, ortogonais ao eixo de fácil magnetização. Vale lembrar que uma vez realizado o processo d-HDDR, esperou-se que devido ao efeito de “memória de anisotropia”, o eixo c cristalográfico estivesse também orientado paralelamente ao eixo de fácil magnetização, caso a amostra fosse, de fato, anisotrópica. Assim, a Figura 18 mostra a configuração esperada para cada amostra de ímã compósito obtida no presente trabalho.

Figura 18 – Representação esquemática de cada amostra de ímã compósito obtido após o processo de cura com aplicação de campo magnético.



Fonte: AUTOR.

A caracterização das amostras compósitas, tanto no eixo de fácil, quanto no eixo de difícil magnetização, foi realizada com auxílio de um histeresígrafo (Brockhaus Messtechnik EM180), no Labmat-UFSC. Este equipamento, por intermédio do *software* “MAG-Expert”, permite a construção da curva de histerese $J \times H$ e $B \times H$.

Posteriormente, os valores de remanência e produto energia máximo das amostras de ímãs compósitos foram corrigidos, a fim de obter o valor destas propriedades para os pós de d-HDDR. Esta correção é realizada mediante as proporções de volume de pó e resina epóxi para cada amostra.

Em se tratando de ímãs anisotrópicos, ainda foi possível calcular o fator de textura cristalográfica, ou grau de alinhamento (f_ϕ), para cada amostra, por meio da seguinte equação proposta por FERNENGEL et al., 1996:

$$f_\phi = \cos[\tan^{-1}(2J_{r\perp}/J_r)].100\% \quad (6)$$

Na Equação 6, f_ϕ representa o grau de alinhamento, $J_{r\perp}$ representa a remanência obtida para o eixo de fácil magnetização e J_r representa a remanência obtida para o eixo de difícil magnetização.

3.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para análise e caracterização das fases constituintes em amostras de pós obtidos por d-HDDR, utilizou-se a técnica de difratometria de raios X (DRX). A finalidade principal desses ensaios não foi somente a identificação das fases presentes após a recombinação, mas também a caracterização das fases presentes em amostras no estado desproporcionado.

Para verificação de textura magnética, realizou-se a análise de DRX na amostra de ímã compósito obtido a partir do processo d-HDDR, na direção de fácil e difícil magnetização. Para todos os ensaios de DRX, os difratogramas foram obtidos com utilização de radiação Cu-K α , realizados no LCM-UFSC.

Ainda, após o processo de obtenção de pós via d-HDDR, uma pequena parcela de determinadas amostras foi separada para caracterização microestrutural via microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), disponível no LCME-UFSC.

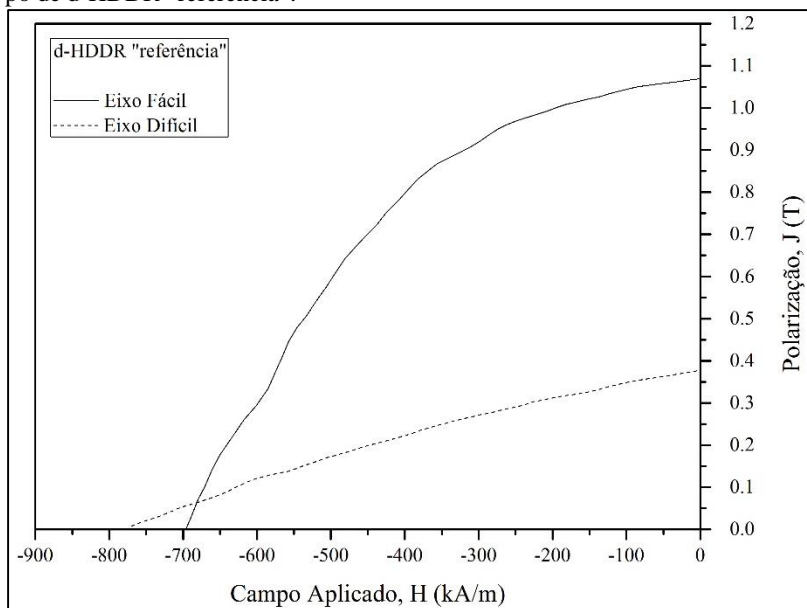
O método de obtenção de imagens via microscopia eletrônica de varredura se deu por análise dos elétrons secundários. A finalidade desta técnica de caracterização microestrutural foi principalmente de mensurar o tamanho de grão de amostras recombinadas, relacionando com as propriedades magnéticas das mesmas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANISOTROPIA NO PROCESSO d-HDDR

A Figura 19 apresenta o segundo quadrante da curva de histerese magnética $J \times H$ para o pó obtido a partir do processo d-HDDR de referência, pertinente aos eixos de fácil e difícil magnetização. Nota-se que há um aumento considerável da remanência para eixo de fácil magnetização, alcançando o valor de aproximadamente 1,07 T, superior ao valor limite para um material isotrópico ($\approx 0,8$ T). Isto comprova a efetividade do processo d-HDDR para a obtenção de pós anisotrópicos, assim como do sistema de alinhamento magnético das partículas.

Figura 19 - 2º Quadrante da curva de histerese magnética $J \times H$ para a amostra de pó de d-HDDR “referência”.



Fonte: AUTOR.

A Tabela 1 apresenta os principais valores de propriedades magnéticas do pó do processo d-HDDR referência. Nesta, destacam-se principalmente os altos valores de remanência e grau de alinhamento, de 1,07 T e 81,7%, respectivamente.

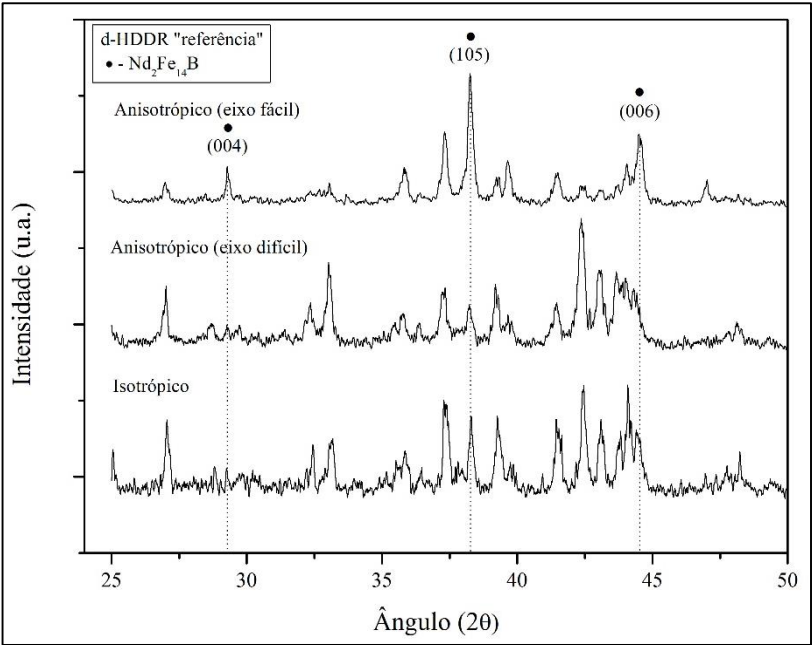
Tabela 1 – Principais valores de propriedades magnéticas para o pó da amostra de d-HDDR referência.

Eixo	B_r (T)	jH_c (kA/m)	bH_c (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m³)	Grau de Alinhamento (%)
Eixo de Fácil Magnetização	1,07	697	295	82,8	81,7%
Eixo de Difícil Magnetização	0,38	783	110	10,3	

Fonte: AUTOR.

A presença de textura cristalográfica nas partículas desta amostra também é evidenciada por meio da análise de DRX. A Figura 20 mostra os difratogramas de raios X relativos à amostra de d-HDDR de referência. Esta contém os difratogramas relativos aos eixos de fácil e difícil magnetização da amostra de ímã compósito da amostra de referência, e também o difratograma do pó da mesma amostra, distribuído aleatoriamente, ou seja, isotrópico.

Figura 20 - Difratogramas de raios X para a amostra d-HDDR de referência.



Fonte: AUTOR.

Um dos principais indicativos de textura cristalográfica da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ por meio dos difratogramas de raios X mostrados na Figura 20 é a alteração da intensidade de alguns picos preferenciais. Nos difratogramas relativos ao eixo de fácil magnetização, destaca-se o aumento de intensidade dos picos referentes aos planos (004), (105) e (006). Isto pode ser justificado pois, uma vez realizado o alinhamento magnético dos pós na direção do eixo c cristalográfico (direção [001]), afeta-se principalmente os planos da família {00l}, como o (004) e (006), ou próximos a estes, como o plano (105).

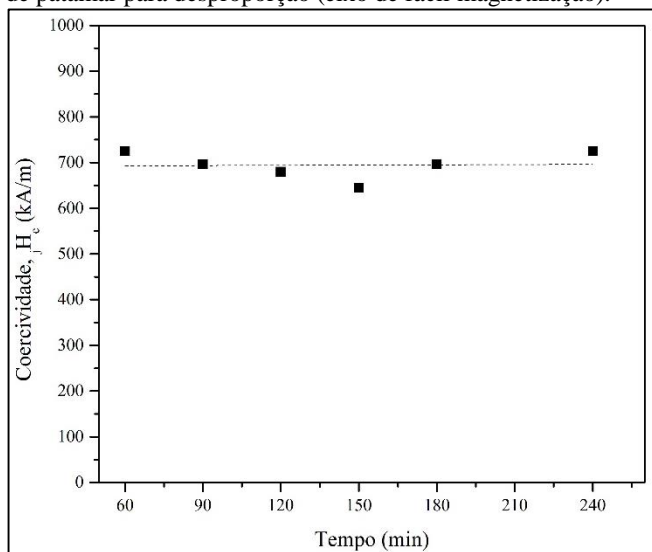
Assim, isto confirma a hipótese do mecanismo de surgimento de textura por meio do processo d-HDDR, uma vez que neste propõe-se que há o mecanismo de “memória de anisotropia” no qual o eixo c cristalográfico da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é memorizado pela fase Fe_2B .

Já em contraste com o difratograma referente ao eixo de fácil magnetização, para o eixo de difícil magnetização, evidencia-se a presença de textura cristalográfica devido à redução de intensidade em ângulos pertinentes aos planos da família {00l}. Já para o material isotrópico, ou seja, isento de textura cristalográfica, não se evidencia o aumento ou redução de intensidade de picos referentes a uma determinada família de planos em relação à outra.

4.2 VARIAÇÃO DO TEMPO DE PATAMAR PARA DESPROPORÇÃO

A Figura 21 mostra os valores de coercividade intrínseca referentes ao eixo de fácil magnetização para pós de d-HDDR obtidos com diferentes intervalos de tempo de patamar para desproporção analisados. Por meio desta, nota-se que a variação do tempo de patamar para desproporção não altera significativamente os valores de coercividade intrínseca se comparada ao valor de referência, equivalente ao do intervalo de 180 min. Sendo assim, verifica-se que o valor de coercividade intrínseca é de aproximadamente 700 kA/m para todos os intervalos analisados.

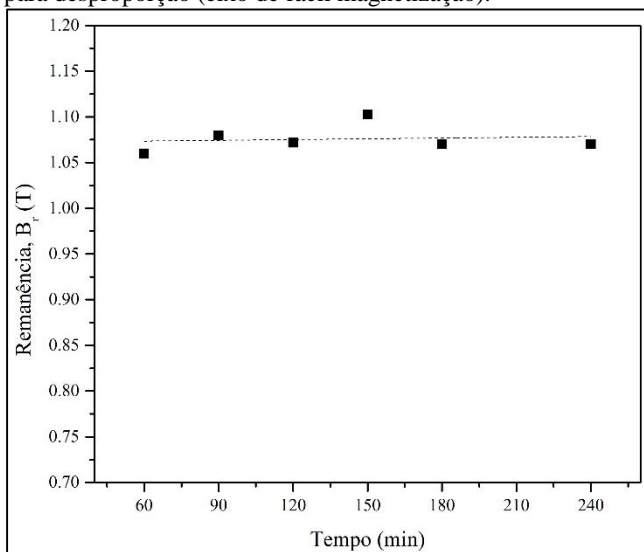
Figura 21 - Valores de coercividade intrínseca para diferentes intervalos de tempo de patamar para desproporção (eixo de fácil magnetização).



Fonte: AUTOR.

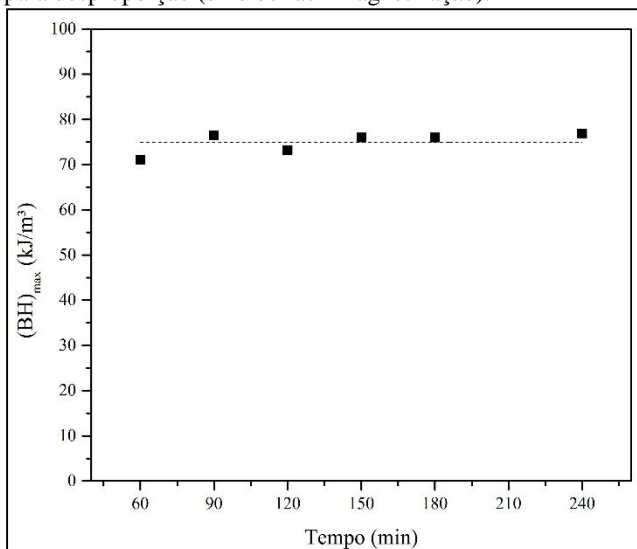
A caracterização magnética destas mesmas amostras revelou também os valores de remanência e $(BH)_{\max}$ para o eixo de fácil magnetização, assim como o grau de alinhamento. Estes dados estão apresentados na Figura 22, Figura 23 e Figura 24, respectivamente. Verifica-se que, assim como acontece com os valores de coercividade intrínseca, os valores para cada uma destas propriedades não são alterados significativamente para diferentes intervalos de tempo de patamar para desproporção, quando comparados ao intervalo de referência (180 min).

Figura 22 - Valores de remanência para diferentes intervalos de tempo de patamar para desproporção (eixo de fácil magnetização).



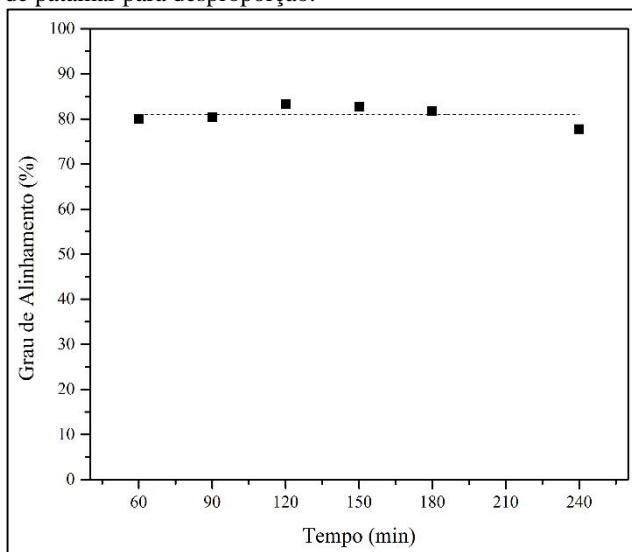
Fonte: AUTOR.

Figura 23 - Valores de $(BH)_{\max}$ para diferentes intervalos de tempo de patamar para desproporção (eixo de fácil magnetização).



Fonte: AUTOR.

Figura 24 - Valores de grau de alinhamento para diferentes intervalos de tempo de patamar para desproporção.



Fonte: AUTOR.

Os resultados apresentados referentes às caracterizações magnéticas para os diferentes intervalos de tempo de patamar para desproporção estão em concordância, inclusive, com alguns estudos já reportados. Como exemplo tem-se o de GUTFLEISCH et al., 2003, que realizou variações de 180 minutos à 600 minutos de tempo de patamar para desproporção a 30 kPa de hidrogênio. Neste, verificou-se que os valores das propriedades magnéticas não foram severamente alterados.

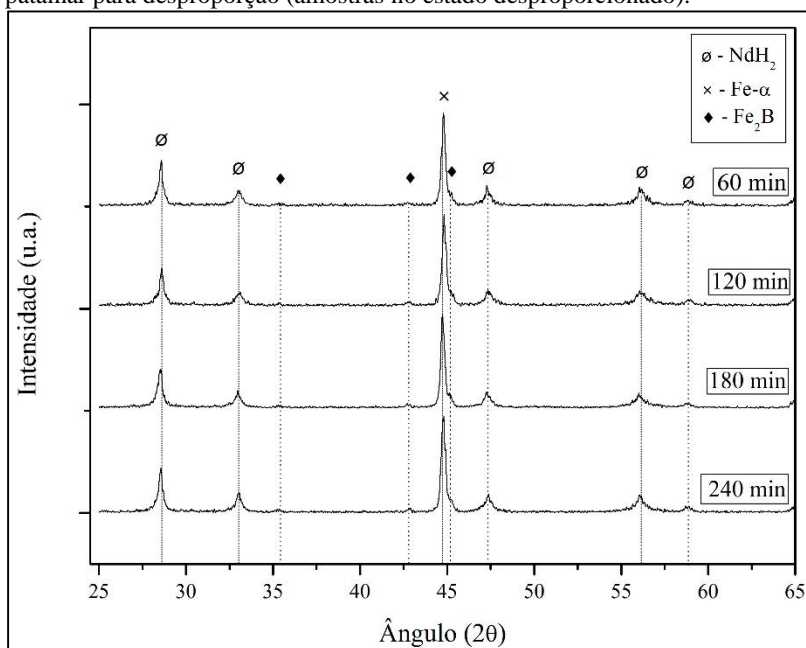
Contudo, foi reportado também que utilizando uma atmosfera de 20 kPa de hidrogênio, há mudanças significativas dos valores das propriedades magnéticas. Portanto, pode-se afirmar que outras variáveis, como a pressão de hidrogênio e até mesmo a composição da liga à base de Nd-Fe-B, podem influenciar o comportamento magnético do material obtido após o processo d-HDDR com diferentes intervalos de tempo de patamar para desproporção.

Referente a estas amostras obtidas no presente trabalho, umas das hipóteses que pode justificar os resultados das caracterizações magnéticas é que a microestrutura do material obtido por meio da desproporção é tão refinada que, mesmo após tratamentos de longa duração, ou seja, com um esperado crescimento de grãos, a densidade de contornos de grãos das diferentes fases (NdH_2 , $\text{Fe-}\alpha$ e Fe_2B) ainda foi suficiente para promover a

recombinação final do material no tempo proposto de 15 minutos, garantindo a manutenção das propriedades magnéticas.

Buscando avaliar se o material realizou a etapa de desproporção de modo efetivo, realizou-se as análises de difração de raios X. Os difratogramas das amostras no estado desproporcionado, tratadas com 60, 120, 180 e 240 minutos de patamar para desproporção, estão mostrados na Figura 25. Nota-se que o processo de desproporção foi efetivo para todas as amostras, apresentando apenas picos referentes às fases NdH_2 , $\text{Fe-}\alpha$ e Fe_2B .

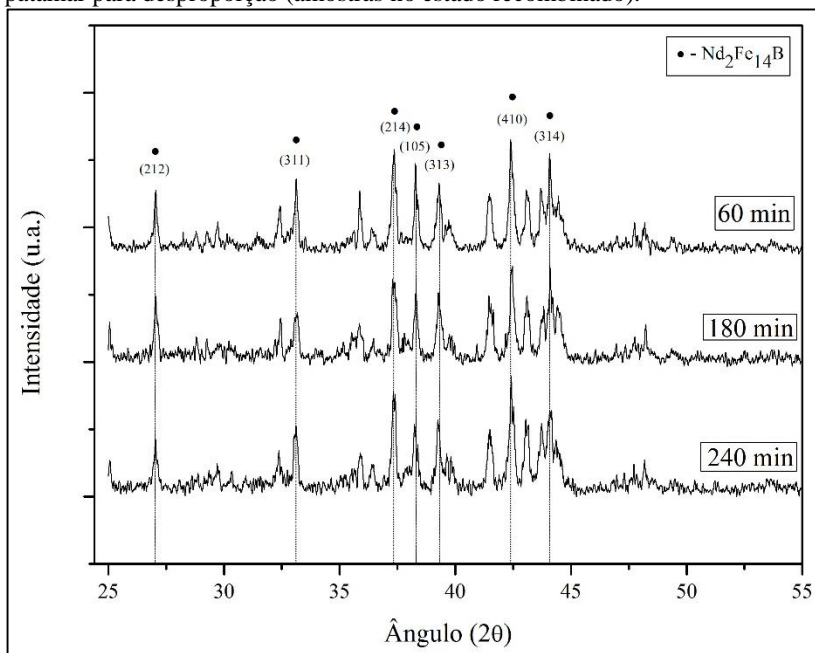
Figura 25 - Difratogramas de raios X para diferentes intervalos de tempo de patamar para desproporção (amostras no estado desproporcionado).



Fonte: AUTOR.

Já a Figura 26 mostra os difratogramas de raios X para as amostras recombinadas, tratadas com 60, 180 e 240 minutos de patamar para desproporção. Verifica-se que, no estado recombinado, a única fase presente é a $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Sendo assim, conclui-se que o processo de recombinação foi efetivo para todas as amostras analisadas.

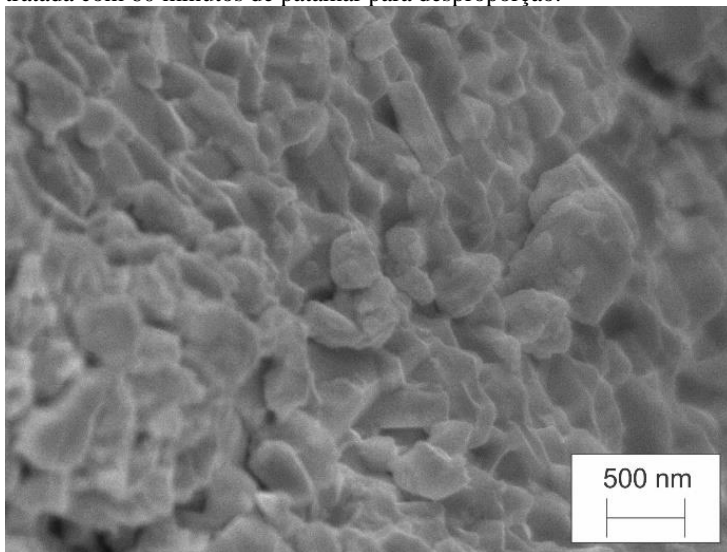
Figura 26 - Difratomogramas de raios X para diferentes intervalos de tempo de patamar para desproporção (amostras no estado recombinao).



Fonte: AUTOR.

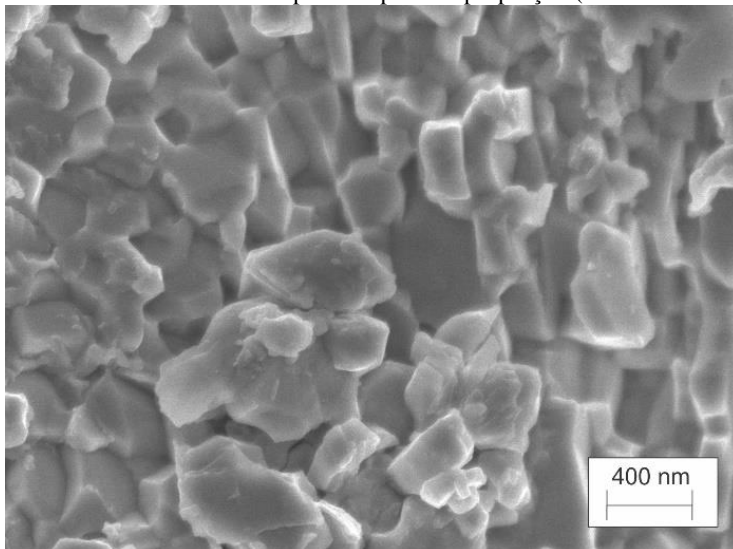
A Figura 27 e Figura 28 mostram as micrografias obtidas por meio de análise por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo para amostras de pó no estado recombinao e tratadas com 60 e 180 minutos de patamar para desproporção, respectivamente. Constata-se que o tamanho de grão da amostra tratada com 60 minutos de patamar para desproporção é de 314 ± 29 nm, enquanto que para amostra tratada com 180 minutos, ou seja, a amostra de referência, é de 300 ± 79 nm.

Figura 27 – Micrografia obtida por MEV do pó (superfície de fratura) da amostra tratada com 60 minutos de patamar para desproporção.



Fonte: AUTOR.

Figura 28 - Micrografia obtida por MEV do pó (superfície de fratura) da amostra tratada com 180 minutos de patamar para desproporção (amostra de referência).



Fonte: AUTOR.

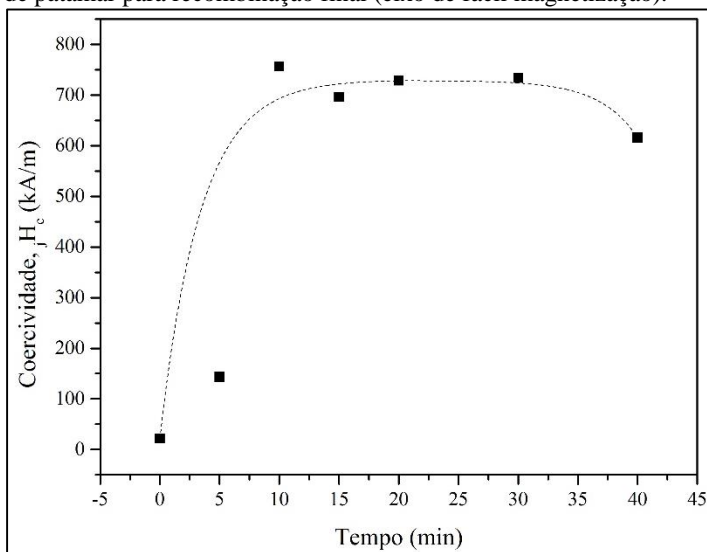
Portanto, por meio das análises microestruturais da Figura 27 e Figura 28, pode-se afirmar que o tamanho de grão médio para ambas as amostras é similar, justificando os valores também semelhantes para a coercividade intrínseca. Isso porque esta propriedade magnética é considerada dependente do tamanho de grão para amostras tratadas pelo processo HDDR, segundo o mecanismo proposto de ancoramento de domínios por contornos de grão, e seu valor se reduz concomitantemente ao aumento do tamanho de grão da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ resultante da recombinação (NAKAYAMA et al., 1990).

Sendo assim, as análises microestruturais também reafirmam a hipótese de que o processo de desproporção, mesmo após os diferentes intervalos de tempo de patamar analisados, são suficientes para induzir a recombinação no tempo proposto de 15 minutos. Contudo, espera-se que em intervalos de tempo de patamar para desproporção ainda inferiores a 60 minutos, o processo de desproporção não ocorra completamente, mantendo grãos da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ original. Isto, por sua vez, ocasionaria em redução dos valores de propriedades magnéticas das amostras que seriam obtidas.

4.3 VARIAÇÃO DO TEMPO DE PATAMAR PARA RECOMBINAÇÃO FINAL

A Figura 29 mostra os valores de coercividade intrínseca para os pós de d-HDDR tratados com diferentes intervalos de tempo de patamar para recombinação final analisados. Todos os dados contidos nesta pertencem a caracterizações magnéticas realizadas no eixo de fácil magnetização.

Figura 29 - Valores de coercividade intrínseca para diferentes intervalos de tempo de patamar para recombinação final (eixo de fácil magnetização).

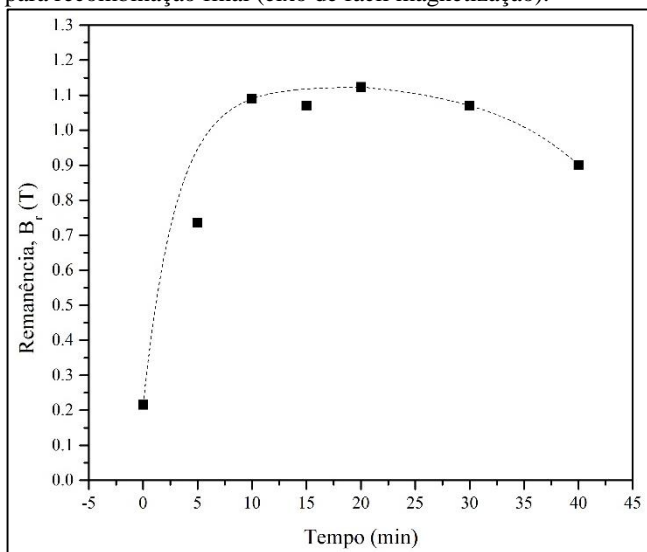


Fonte: AUTOR.

Nota-se que os valores de coercividade intrínseca se elevam com o aumento do tempo de patamar para recombinação final, alcançando um ápice aos 10 minutos. Após este intervalo, forma-se um patamar entre 10 e 30 minutos, sendo a referência o intervalo de 15 minutos, com valor aproximadamente 700 kA/m. Por fim, há um decaimento do valor de coercividade intrínseca aos 40 minutos de patamar para recombinação final, até o valor de aproximadamente 600 kA/m.

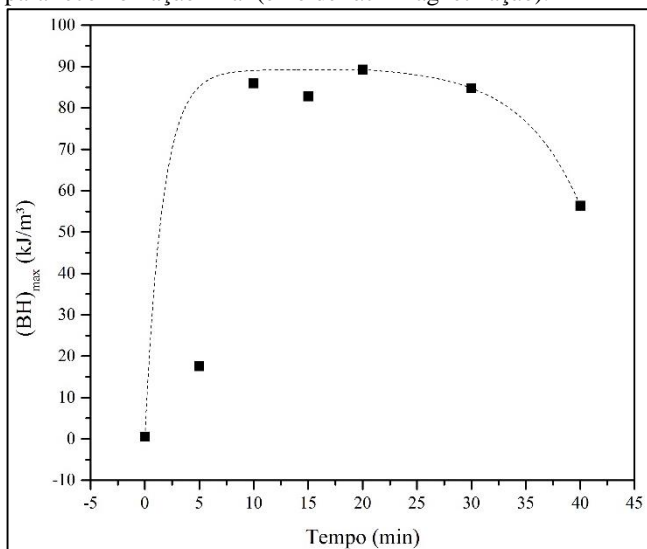
A seguir, na Figura 30 e Figura 31, são apresentados também os valores de remanência e $(BH)_{\max}$ referentes ao eixo de fácil magnetização para as mesmas amostras, respectivamente. Observa-se que, os valores destas propriedades também são baixos em 0 e 5 minutos, formando um patamar entre 10 e 30 minutos, seguido por um decaimento aos 40 minutos de tempo de patamar para recombinação final.

Figura 30 - Valores de remanência para diferentes intervalos de tempo de patamar para recombinação final (eixo de fácil magnetização).



Fonte: AUTOR.

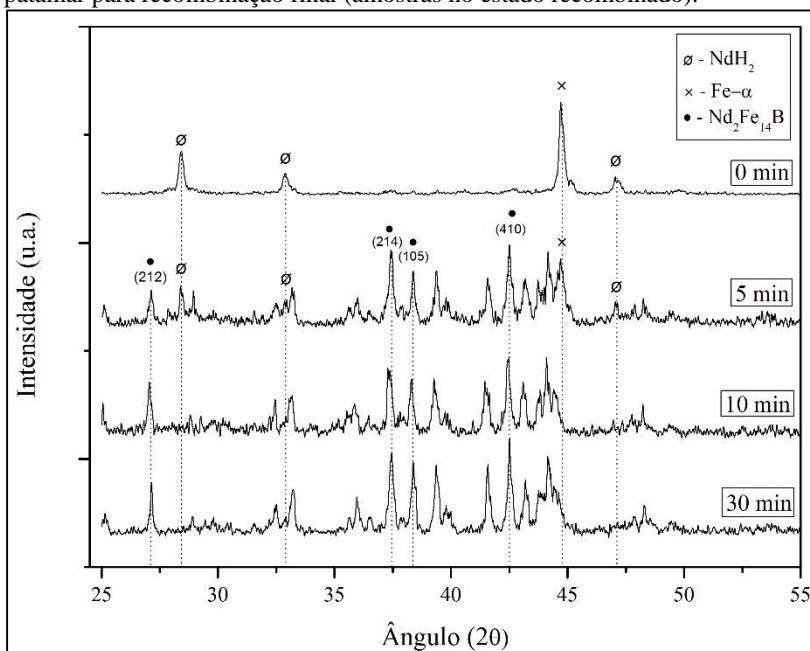
Figura 31 - Valores de $(BH)_{\max}$ para diferentes intervalos de tempo de patamar para recombinação final (eixo de fácil magnetização).



Fonte: AUTOR.

A evolução dos valores coercividade intrínseca, remanência e $(BH)_{\max}$ para determinados intervalos podem ser justificados com base nos difratogramas de raios X após o intervalo proposto para recombinação final, conforme mostrados na Figura 32.

Figura 32 - Difratogramas de raios X para diferentes intervalos de tempo de patamar para recombinação final (amostras no estado re combinado).



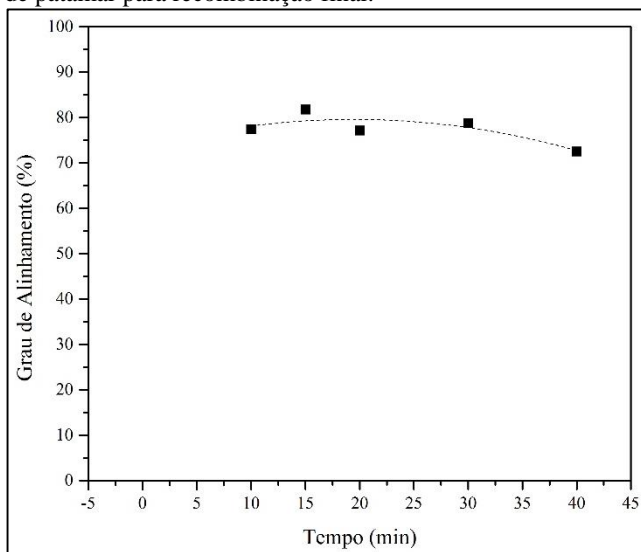
Fonte: AUTOR.

Por meio das análises dos difratogramas de raios X da Figura 32, percebe-se que em 0 minutos, ou seja, isento do tratamento de recombinação final, não foram identificados picos referentes a fase $Nd_2Fe_{14}B$. Isto indica que, ou a etapa de recombinação parcial não foi efetiva, uma vez que esta etapa tem como propósito a nucleação dos primeiros grãos de $Nd_2Fe_{14}B$ de forma ordenada, ou então os núcleos da fase $Nd_2Fe_{14}B$ são tão pequenos de modo que não puderam ser detectados por meio da análise de DRX. Já no intervalo de 5 minutos de patamar para recombinação final, ainda há presença de picos referentes às fases $Fe-\alpha$ e NdH_2 que, por consequência, resultam em baixos valores de coercividade intrínseca, remanência e $(BH)_{\max}$.

Em seguida, a partir de 10 minutos de recombinação final, foram identificados apenas picos da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Como resultado, há um aumento e estabelecimento dos valores das propriedades magnéticas analisadas.

Em relação ao grau de alinhamento, os valores são mostrados na Figura 33, porém, somente para as amostras de 10 a 40 minutos de tempo de patamar para recombinação final. Os valores para amostras de 0 e 5 minutos não são apresentados, uma vez que ainda há presença das fases $\text{Fe}-\alpha$ e NdH_2 .

Figura 33 - Valores de grau de alinhamento para diferentes intervalos de tempo de patamar para recombinação final.

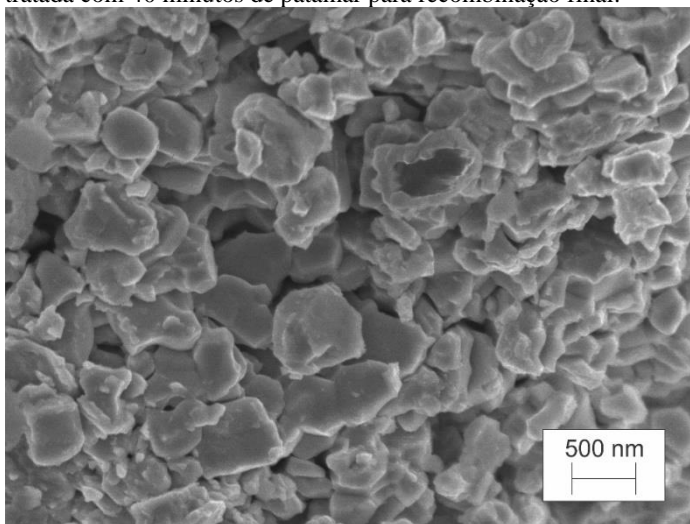


Fonte: AUTOR.

Nota-se que os valores de grau de alinhamento são similares para todas amostras, ou seja, mesmo com intervalos de tempo mais elevados para recombinação final, o qual é esperado um crescimento de grãos da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, a amostra permanece com o mesmo grau de textura cristalográfica.

Porém, esta hipótese do crescimento de grão, apesar de não ter afetado a relação do grau de alinhamento, justificaria a redução da coercividade intrínseca. Portanto, para verificação da microestrutura da presente amostra, realizou-se a análise microestrutural da mesma, no estado recombinação, cuja micrografia pode ser visualizada na Figura 34.

Figura 34 - Micrografia obtida por MEV do pó (superfície de fratura) da amostra tratada com 40 minutos de patamar para recombinação final.



Fonte: AUTOR.

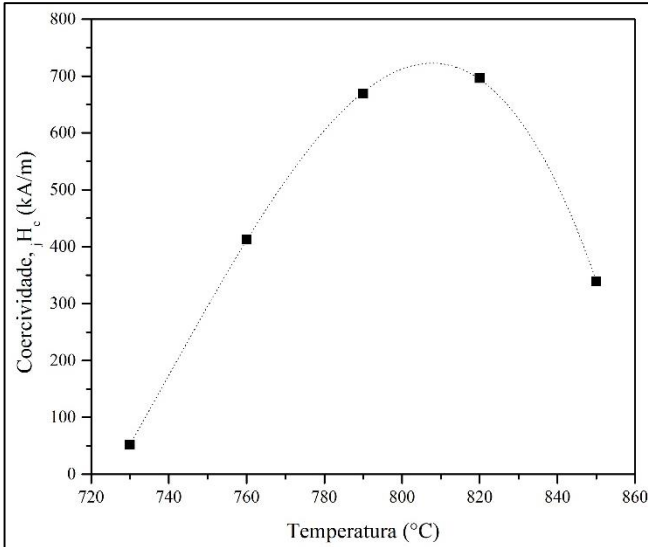
Por meio da análise microestrutural da amostra de pó re combinado com 40 minutos de patamar para recombinação final, constatou-se que os grãos possuem tamanho de grão médio equivalente a 396 ± 107 nm, superior ao da amostra de referência (15 minutos), cujo tamanho de grão é de 300 ± 79 nm. Conforme já justificado, o crescimento de grão pode refletir diretamente nos valores de coercividade intrínseca devido aos mecanismos propostos para o endurecimento magnético destes materiais, portanto, é possível que este fenômeno seja o principal responsável pela redução do valor desta propriedade.

4.4 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE PATAMAR PARA DESPROPORÇÃO E RECOMBINAÇÃO

Os valores de coercividade intrínseca referentes ao eixo de fácil magnetização para as amostras de pó de d-HDDR de diferentes temperaturas de patamar para desproporção e recombinação analisadas estão apresentados na Figura 35. Verifica-se que a temperatura de tratamento alterou significativamente o valor da coercividade intrínseca, de modo que ocorre um ápice próximo à temperatura de referência, de 820°C , com valor de aproximadamente 700 kA/m. Ainda, percebe-se que

há um decréscimo dos valores de coercividade intrínseca para tratamentos realizados a temperaturas inferiores a 790 °C, e superiores a 820 °C.

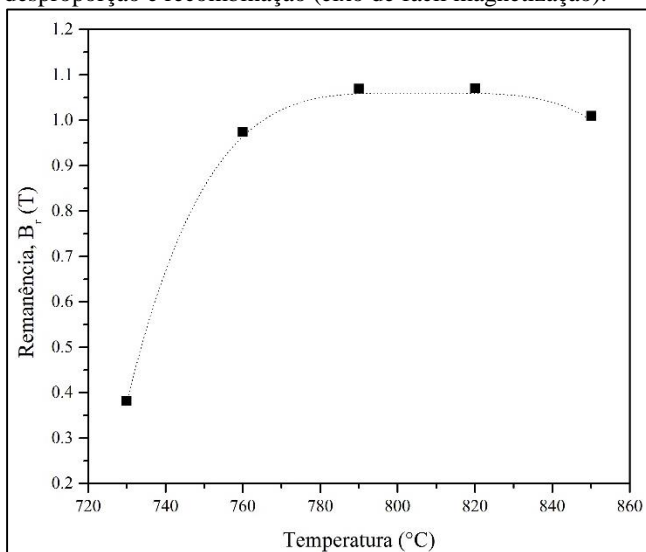
Figura 35 - Valores de coercividade intrínseca para diferentes temperaturas de patamar para desproporção e recombinação (eixo de fácil magnetização).



Fonte: AUTOR.

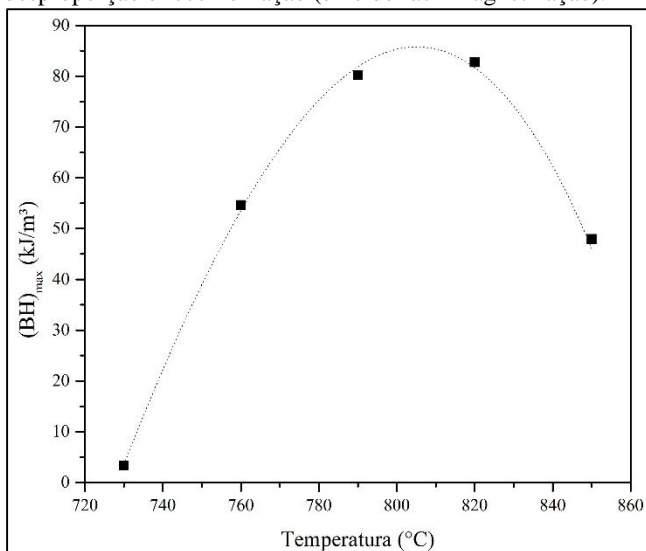
A seguir, a Figura 36 e Figura 37 mostram os valores de remanência e $(BH)_{\max}$ para o eixo de fácil magnetização das mesmas amostras, respectivamente. Nota-se que os valores de remanência para a temperatura de patamar para desproporção e recombinação de 730 °C é inferior às demais temperaturas. Já para temperaturas superiores, os valores de remanência são similares ao da referência, de aproximadamente 1,05 T. Observa-se também que, como resultado dos baixos valores de coercividade e remanência para determinadas temperaturas, os valores de $(BH)_{\max}$ apresentam um comportamento similar ao da coercividade intrínseca, de modo que há um ápice próximo à temperatura de referência, de 820 °C, com valor de aproximadamente 85 kJ/m³.

Figura 36 - Valores de remanência para diferentes temperaturas de patamar para desproporção e recombinação (eixo de fácil magnetização).



Fonte: AUTOR.

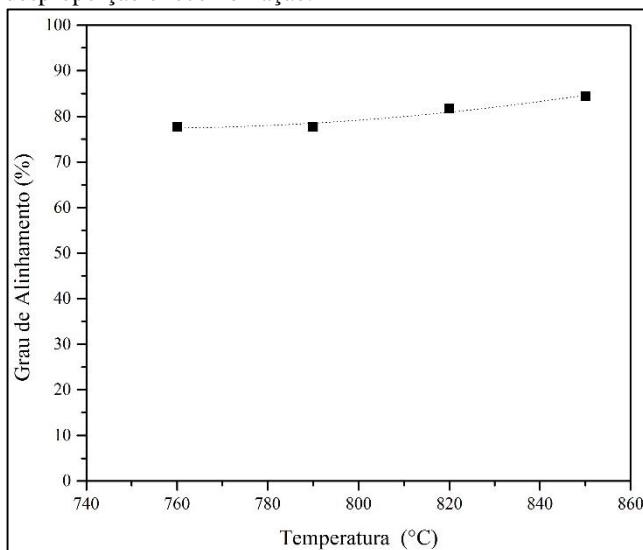
Figura 37 - Valores de $(BH)_{\text{max}}$ para diferentes temperaturas de patamar para desproporção e recombinação (eixo de fácil magnetização).



Fonte: AUTOR.

O grau de alinhamento para cada amostra de pó tratada em diferentes temperaturas de patamar para desproporção e recombinação está mostrado na Figura 38. Porém, não foi possível calcular o grau de alinhamento para a amostra tratada a 730 °C, uma vez que o método não é recomendável para materiais com baixa coercividade, já que a presença de fases magneticamente moles modifica as premissas do método para quantificação da textura. Já para os demais pontos, o grau de alinhamento é alto, similar ao da amostra de referência, de aproximadamente 80%.

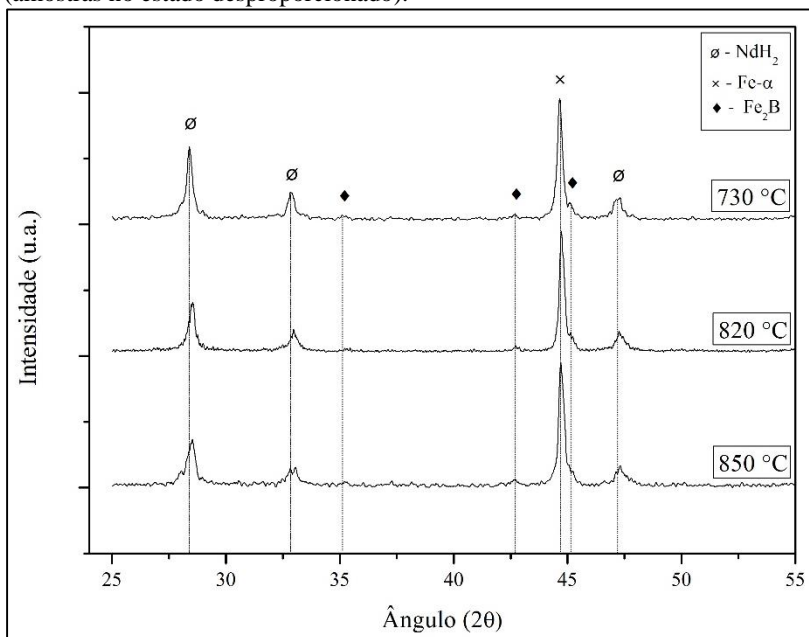
Figura 38 - Grau de alinhamento para diferentes temperaturas de patamar para desproporção e recombinação.



Fonte: AUTOR.

A avaliação das diferentes fases para amostras no estado desproporcionado referentes aos tratamentos realizados a 730, 820 e 850 °C de patamar estão mostrados nos difratogramas de raios X da Figura 39. Por meio desta, pode-se afirmar que o processo de desproporção foi efetivo para todas as amostras, apresentando apenas picos referentes às fases NdH_2 , $\text{Fe-}\alpha$ e Fe_2B .

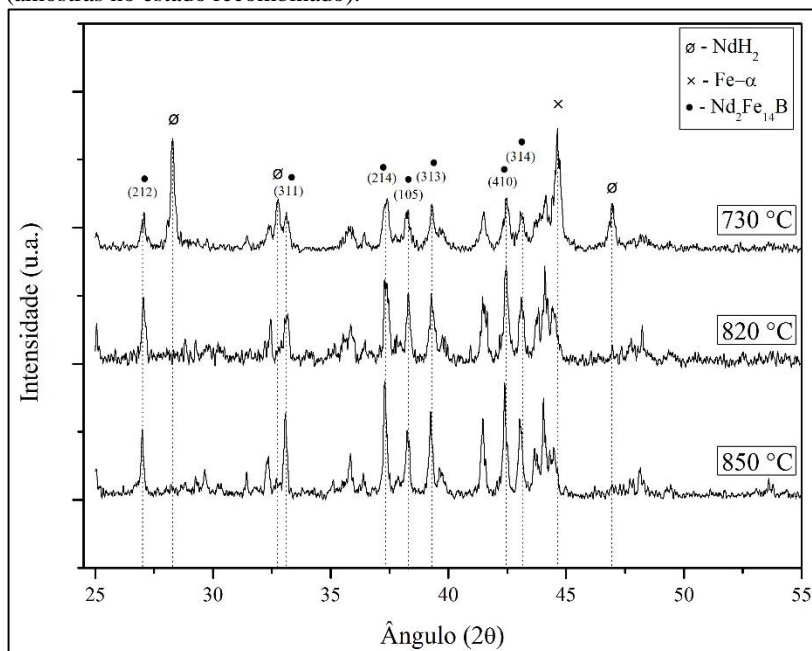
Figura 39 - Difratomogramas de raios X para diferentes temperaturas de patamar (amostras no estado desproporcionado).



Fonte: AUTOR.

Contudo, como consta na Figura 40, que mostra os difratogramas destas mesmas amostras no estado recombinado, a reação subsequente de recombinação foi incompleta para a amostra de 730 °C, contendo ainda as fases NdH_2 e $\text{Fe-}\alpha$. Esta reação de recombinação incompleta é, portanto, a razão que justifica os baixos valores de propriedades magnéticas. Uma hipótese que poderia justificar esta reação incompleta é que o intervalo de 15 min para recombinação final não é suficiente para efetivar toda esta etapa, uma vez a temperatura menor representa uma limitação de energia disponível no sistema. Porém, uma vez que o intervalo de tempo para desproporção é de 180 min, este foi suficiente para promover a desproporção completa da amostra.

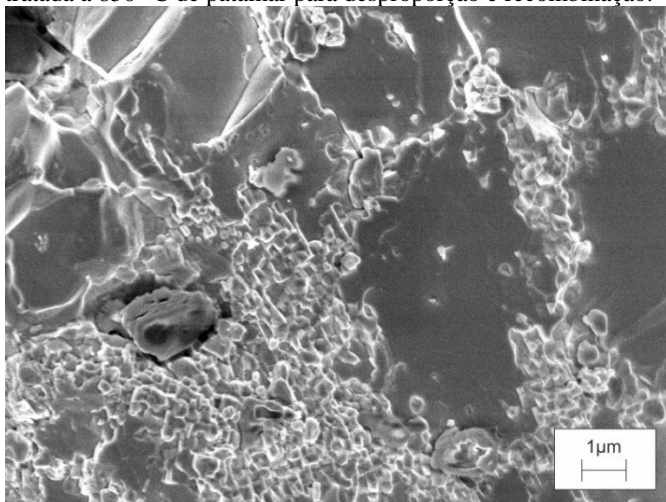
Figura 40 - Difratomogramas de raios X para diferentes temperaturas de patamar (amostras no estado recombinaado).



Fonte: AUTOR.

A Figura 41 mostra a micrografia obtida por meio de análise por microscopia eletrônica de varredura para amostra de pó tratada a 850 °C de patamar para desproporção e recombinação. Percebe-se que, embora as reações de desproporção e recombinação tenham sido efetivas, conforme confirmadas pelas análises de difração de raios X, há heterogeneidades na microestrutura quando comparada a da amostra de referência (Figura 28). Verifica-se que para o caso da amostra de 850 °C, esta contém grãos com diâmetro médio superior a 4 μm , e outros com aproximadamente 600 nm. Ainda, nota-se que, pelas características dimensionais dos grãos maiores, é possível que os mesmos cresceram em detrimento dos grãos menores.

Figura 41 – Micrografia obtida por MEV do pó (superfície de fratura) da amostra tratada a 850 °C de patamar para desproporção e recombinação.



Fonte: AUTOR.

Por meio da micrografia apresentada na Figura 41, justifica-se também os baixos valores de coercividade intrínseca para a presente amostra. Já que esta propriedade magnética é dependente do tamanho de grão e das irregularidades da microestrutura, as quais podem ser observadas nesta micrografia, com base no mecanismo de endurecimento desenvolvido no material nanocristalino, é esperado que a coercividade apresente baixos valores. Contudo, o valor de remanência e o grau de alinhamento permaneceram elevados. Desta forma, pode-se afirmar que apesar do excessivo crescimento de grãos da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, e por não estarem presentes fases ferromagnéticas moles como $\text{Fe-}\alpha$, o processo de indução de textura cristalográfica característico do método d-HDDR foi efetivo.

Portanto, a partir das análises magnéticas e microestruturais destas amostras, percebe-se ainda que é necessário um controle rigoroso da temperatura de tratamento de d-HDDR para a liga à base de Nd-Fe-B estudada no presente trabalho.

5 CONCLUSÕES

O processo d-HDDR como técnica para obtenção de pós anisotrópicos à base de Nd-Fe-B foi estudado para diferentes condições de processamento para uma liga comercial da classe N42. Os materiais obtidos foram caracterizados magneticamente e microestruturalmente, de modo que foi possível correlacionar os resultados obtidos e justificar os valores de propriedades magnéticas alcançados. Portanto, de acordo com os resultados apresentados no presente trabalho, concluiu-se que:

- O processo d-HDDR de referência demonstrou-se efetivo para obtenção de pós nanocristalinos à base de Nd-Fe-B com presença de textura cristalográfica. Obteve-se, portanto, pós com aproximadamente 300 nm de tamanho de grão e 80% de textura cristalográfica.
- Os valores de propriedades magnéticas e as características microestruturais das amostras obtidas a partir de diferentes intervalos de tempo de patamar para desproporção se mostraram similares quando comparadas à amostra de referência, obtendo-se $B_r \approx 1,05$ T, $H_{cj} \approx 700$ kA/m, $(BH)_{\max} \approx 75$ kJ/m³ e $f_\phi \approx 80\%$.
- Os valores de propriedades magnéticas e as características microestruturais das amostras obtidas a partir de diferentes intervalos de tempo para recombinação final demonstraram que as condições ideais de processamento variam de 10 a 30 min, período este que são alcançados os maiores valores de propriedades magnéticas. Nestes intervalos, os valores foram de $B_r \approx 1,1$ T, $H_{cj} \approx 700$ kA/m, $(BH)_{\max} \approx 85$ kJ/m³ e $f_\phi \approx 80\%$.
- Os valores de propriedades magnéticas e as características microestruturais das amostras obtidas a partir de diferentes temperaturas de patamar para desproporção e recombinação demonstraram que a condição ideal de processamento é próximo à temperatura de referência, 820 °C. Para esta temperatura, os valores de propriedades magnéticas foram de $B_r \approx 1,05$ T, $H_{cj} \approx 700$ kA/m, $(BH)_{\max} \approx 80$ kJ/m³ e $f_\phi \approx 80\%$.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente estudo permitiu estabelecer correlações entre a microestrutura e as propriedades magnéticas de materiais à base de Nd-Fe-B obtidos por d-HDDR. A partir do mesmo, sugere-se a realização dos seguintes estudos:

- Consolidação de pós anisotrópicos à base de Nd-Fe-B via prensagem a quente.
- Estudo do tratamento térmico de pós obtidos via d-HDDR visando atingir maiores valores de propriedades magnéticas por meio da redistribuição de fase rica em neodímio.
- Influência da pressão de hidrogênio durante a desproporção para diferentes ligas à base de Nd-Fe-B.
- Reciclagem de ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B via d-HDDR para obtenção de pós anisotrópicos.

REFERÊNCIAS

- COEY, J. M. D. **Rare-Earth Iron Permanent Magnets**. New York: Oxford Science Publications, 1996.
- CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. Piscataway: Wiley, 2011.
- FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao Magnetismo dos Materiais**. São Paulo: Livraria da Física, 2005.
- FERNENGEL, W.; LEHNERT, A.; KATTER, M.; RODEWALD, W.; WALL, B. Examination of the degree of alignment in sintered Nd-Fe-B magnets by measurements of the remanent polarizations. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 157-158, p. 19–20, 1996.
- GUTFLEISCH, O. Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 33, n. 17, p. R157–R172, 2000.
- GUTFLEISCH, O.; DRAZIC, G.; MISHIMA, C.; HONKURA, Y. Texture Inducement During HDDR Processing of NdFeB. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 38, n. 5, p. 2958–2960, 2002.
- GUTFLEISCH, O.; GEBEL, B.; MATTERN, N. Texture in a ternary Nd₁₆Fe₇₈B_{5.6} powder using a modified hydrogenation–disproportionation–desorption–recombination process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 210, n. 1-3, p. 5–9, 2000.
- GUTFLEISCH, O.; KHLOPKOV, K.; TERESIAK, A.; et al. Memory of Texture during HDDR Processing of NdFeB. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 39, n. 5, p. 2926–2931, 2003.
- GÜTH, K.; WOODCOCK, T. G.; SCHULTZ, L.; GUTFLEISCH, O. Comparison of local and global texture in HDDR processed Nd-Fe-B magnets. **Acta Materialia**, v. 59, n. 5, p. 2029–2034, 2011.
- HARRIS, I. R. The Potential of Hydrogen in Permanent Magnet Production. **Journal of Less-Common Metals**, v. 131, p. 245 – 262, 1987.

HERBST, J. R2Fe14B materials: Intrinsic properties and technological aspects. **Reviews of Modern Physics**, v. 63, n. 4, p. 819–898, 1991.

HONKURA, Y.; MISHIMA, C.; HAMADA, N.; DRAZIC, G.; GUTFLEISCH, O. Texture memory effect of Nd-Fe-B during hydrogen treatment. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290-291, p. 1282–1285, 2005.

JILES, D. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**. Iowa: Springer, 1991.

KANEKO, Y.; KUNIYOSHI, F.; ISHIGAKI, N. Proven technologies on high-performance Nd-Fe-B sintered magnets. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408-412, p. 1344–1349, 2006.

LALL, C. **Soft Magnetism: Fundamentals for Powder Metallurgy and Metal Injection Molding**. New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1992.

LI, W. F.; OHKUBO, T.; HONO, K.; SAGAWA, M. The origin of coercivity decrease in fine grained Nd-Fe-B sintered magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 8, p. 1100–1105, 2009.

LIU, M.; XIAO, R.; GAO, R. W.; HAN, G. B. Origin of anisotropy for the HDDR Nd13.5Fe79.5B7 magnetic powders. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 19, p. 3534–3537, 2011.

LIU, Y.; SELLMYER, D. J.; SHINDO, D. **Handbook of Advanced Magnetic Materials**. New York: Springer, 2006.

LOPES, L. U. **Caracterização da Estabilidade Térmica das Propriedades Magnéticas de Ímãs Compósitos à base de Nd2Fe14B**, 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2008.

MATSUURA, Y. Recent development of Nd-Fe-B sintered magnets and their applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 303, n. 2, p. 344–347, 2006.

MCGUINNESS, P. J.; ZHANG, X. J.; YIN, X. J.; HARRIS, I. R. HYDROGENATION, DISPROPORTIONATION AND DESORPTION (HDD): AN EFFECTIVE PROCESSING ROUTE FOR Nd-Fe-B TYPE MAGNETS. **Journal of the Less Common Metals**, v. 158, n. 2, p. 359–365, 1990.

MISHIMA, C.; HAMADA, N.; MITARAI, H.; HONKURA, Y. Development of a Co-free NdFeB anisotropic bonded magnet produced from the d-HDDR processed powder. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 37, n. 4, p. 2467–2470, 2001.

NAKAYAMA, R.; TAKESHITA, T.; ITAKURA, M.; KUWANO, N.; OKI, K. Magnetic properties and microstructures of the Nd-Fe-B magnet powder produced by hydrogen treatment. **Journal of Applied Physics**, v. 70, n. 9, p. 3770–3774, 1991.

RAGG, O. M.; KEEGAN, G.; NAGEL, H.; HARRIS, I. R. THE HD AND HDDR PROCESSES IN THE PRODUCTION PERMANENT MAGNETS OF Nd-Fe-B. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 22, n. 213, p. 333–342, 1997.

SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y.; HIRAGA, K. Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 20, n. 5, p. 1584–1589, 1984.

SEPEHRI-AMIN, H.; OHKUBO, T.; HONO, K.; GÜTH, K.; GUTFLEISCH, O. Mechanism of the texture development in hydrogen-disproportionation-desorption-recombination (HDDR) processed Nd-Fe-B powders. **Acta Materialia**, v. 85, p. 42–52, 2015.

SUGIMOTO, S. Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 6, p. 1–11, 2011.

SUGIMOTO, S.; NAKAMURA, H.; KATO, K.; et al. Effect of the disproportionation and recombination stages of the HDDR process on the inducement of anisotropy in Nd-Fe-B magnets. **Journal of Alloys and**

Compounds, v. 293, p. 862–867, 1999.

TAKESHITA, T. Some applications of hydrogenation-decomposition-desorption-recombination (HDDR) and hydrogen-decrepitation (HD) in metals processing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 231, n. 1-2, p. 51–59, 1995.

TAKESHITA, T.; NAKAYAMA, R. **Proceedings of the 10th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications**. 1989.

TIAN, Y.; ZHU, M. Y.; LI, Y.; et al. Application of Magnetic Field in Fabrication Process of Anisotropic Bonded Nd-Fe-B Magnet. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 13, n. 1, p. 279–281, 2006.

WOODCOCK, T. G.; ZHANG, Y.; HRKAC, G.; et al. Understanding the microstructure and coercivity of high performance NdFeB-based magnets. **Scripta Materialia**, v. 67, n. 6, p. 536–541, 2012.

XU, J. **Phase formation and transformation in the R-Fe-T systems:** (R=Nd, Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Tm and Lu, T=Si, Ti and Zr). 1996. 257 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), University of Wollongong, Wollongong, 1996.